

Роль структурной и неструктурной воды в оксифториде  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ 

© С.В. Мельникова, А.Д. Васильев, А.Г. Кочарова

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2011 г.)

Проведены рентгеноструктурные и поляризационно-оптические исследования, измерены двулучепреломление и углы вращения оптической индикатрисы  $\varphi_b$  и  $\varphi_c$  кристалла  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  в интервале температур 100–600 К. Уточнены структура и симметрия соединения при комнатной температуре. Установлено, что в зависимости от влажности атмосферы слоистый кристалл  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  имеет два состояния (А и В) и испытывает последовательность обратимых и необратимых фазовых превращений  $G_3 \leftrightarrow G_2 \rightarrow G_1 \rightarrow G_0$ . Обнаружена следующая последовательность смены симметрии фаз:  $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m \rightarrow P4/nmm$  в образцах А и  $m \leftrightarrow C2/m \rightarrow P4/nmm$  в кристаллах В. Собственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода ( $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ ) при  $T_{03} = 270\text{--}290$  К ( $G_3 \leftrightarrow G_2$ ) сопровождается двойникованием и появлением сдвиговой деформации  $x_6$ . В кристаллах В при переходе второго рода  $G_3 \leftrightarrow G_2$  сингония вещества не изменяется. Необратимый переход первого рода  $G_2 \rightarrow G_1$  происходит в интервале температур  $T_{02} \approx 350\text{--}380$  К и сопровождается потерей кристаллизационной воды, которая затем легко восстанавливается из атмосферы в течение суток. При  $T_{01} \approx 510$  К ( $G_1 \rightarrow G_0$ ) происходит разложение вещества. Различие кристаллов А и В объясняется наличием или отсутствием свободной воды в межслоевых пространствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-4645.2010.2), РФФИ (грант № 09-02-00062), а также Интеграционного проекта СО РАН № 101.

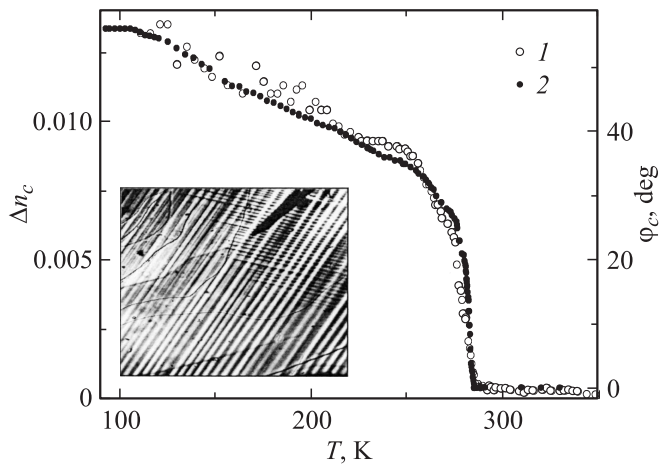
## 1. Введение

Оксифторидные соединения с общей формулой  $A_2BX_6$ , где  $A = K, Rb, Cs, Na, NH_4$ ;  $B = Nb, Mo, W$ ;  $X = O(F)$ , активно исследуются различными физическими методами на протяжении ряда лет [1–15]. Интерес к этим кристаллам объясняется возможностью получить новые функциональные материалы с ацентричной симметрией и широким диапазоном прозрачности, так как структура этих веществ состоит из катионов А и изолированных полярных оксифторных комплексов  $[BX_6]^{2-}$ . В зависимости от размера и формы катионов  $[A]^+$  в семействе образуются структуры как различной симметрии (тригональная [1,4], тетрагональная [5,6], ромбическая [2–4,8]), так и с разной степенью упорядочения квазиоктаэдрических комплексов. Положительный результат при поиске кристаллов с ацентричной симметрией получен в веществах с органическим катионом  $[A]^+$  [7,8]. О фазовых переходах (ФП) в соединениях с атомарным катионом информации нет. Лишь в  $K_2NbOF_5$  [6] предполагается возможность структурного превращения  $P4/nmm \rightarrow P4/n$ , обусловленного упорядочением комплекса  $[NbOF_5]^{2-}$ . Замена атомарного катиона аммонийным способствует дополнительному разупорядочению в оксифторидах и увеличивает вероятность структурных превращений в них [9–11].

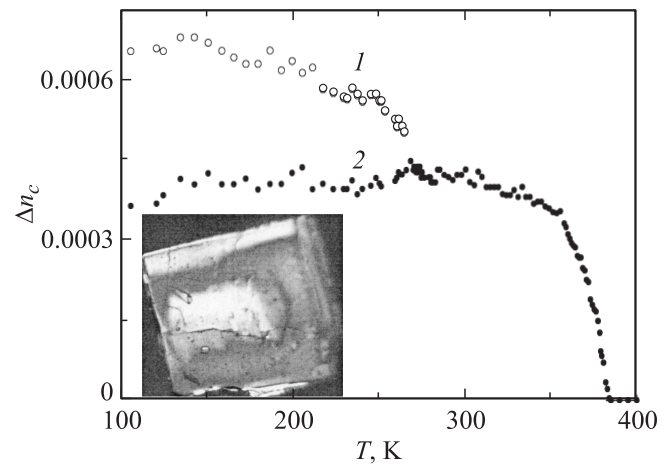
Сравнительный анализ свойств и структуры веществ с формулой  $A_2BX_6$  показал особенность кристаллов с калием [5,6,12–15]. Анионные группы  $BX_6$  в этих веществах изолированы и расположены так, что образуют два типа межоктаэдрических полиэдров. Половина ионов калия находится в октаэдрических полостях, образованных

вершинами шести соседних комплексов  $BX_6$ . Остальные атомы калия занимают только половину двенадцати-координированных полиэдров, образованных гранями  $BX_6$ -групп. Свободные полости может занимать вода. По этой причине кристаллы с калием обладают хорошими гигроскопическими свойствами, а при выращивании из водных растворов всегда образуют кристаллогидраты. При этом общий мотив структуры гидратов и негидратов сохраняется, хотя существует некоторое различие значений атомных координат и параметров ячейки. Отличается и симметрия кристаллов. Так, безводные кристаллы  $K_2MoO_2F_4$ ,  $K_2NbOF_5$  и  $K_2WO_2F_4$  имеют симметрию  $P4/nmm$  [5,6,15], тогда как кристаллогидраты вырастают моноклинными с разными пространственными группами:  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  и  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$  имеют симметрию  $P2_1/c$  ( $a \approx 6.2 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 6.2 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 18.2 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 96^\circ$ ,  $Z = 4$ ) [12,13],  $K_2MoO_2F_5 \cdot H_2O$  —  $C2/m$  ( $a \approx 8.5 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 8.5 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 9.1 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 100^\circ$ ,  $Z = 4$ ) [14]. Исходя из схожести рентгенодифракционных картин кристаллов  $K_2WO_2F_4$  и  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  и аналогичных молибдатов [5,13], авторы [15] выбрали те же группы симметрии для вольфрамовых соединений: кристалл  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  имеет симметрию  $P2_1/c$  и параметры ячейки  $a \approx 6.216 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 6.234 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 18.186 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 96.20^\circ$ ,  $Z = 4$ . Исследований стабильности структур оксифторидов, содержащих воду не существует.

В настоящей работе синтезированы и выращены монокристаллы  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ , проведены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования, измерения двулучепреломления угла погасания в области температур 100–400 К с целью поиска и изучения ФП, а также для определения симметрии фаз. Комплекс представленных исследований показал, что в зависимости



**Рис. 1.** Температурные зависимости двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  (1) и угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi_c(T)$  (2) в кристалле  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  (образец А). На вставке — двойниковая картина фазы  $G_3$  в пластинке (001) (образец А).



**Рис. 2.** Температурная зависимость двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  в кристалле  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  (образец В). Кривые 1, 2 — двулучепреломление в разных двойниках. На вставке — вид двойников фазы  $G_3$  в пластинке (001) (образец В).

от условий хранения кристаллы  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  могут существовать в двух состояниях: А и В. Образцы А — это свежевыращенные или помещенные в среду с повышенной влажностью (от 20 до 100%) кристаллы, образцы В — кристаллы, хранившиеся больше года в сухом помещении (относительная влажность менее 20%).

## 2. Выращивание кристаллов

Синтез  $K_2WO_2F_4$  выполнялся при смешивании вольфрамата калия и 40% плавиковой кислоты:  $K_2WO_4 + 4HF = K_2WO_2F_4 + 2H_2O$ . Кристаллизация осуществлялась при температуре 303 К в процессе высыхания белой суспензии, образовавшейся в результате реакции. Получены прозрачные кристаллы  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  разного габитуса. В основном это прямоугольные слюдоподобные пластинки (001) с идеальной плоскостью спайности и „прямыми“ погасаниями, а также ромбовидные пластинки среза (010) с „косыми“ погасаниями. Габитус и кристаллооптические характеристики полученных образцов соответствуют моноклинной симметрии, однако форма пластинок роста (010) указывает на то, что угол моноклинности этого вещества составляет около  $99^\circ$ , тогда как, согласно [15],  $\beta = 96.20^\circ$ . Этот факт инициировал рентгеноструктурные исследования полученных кристаллов. На ростовых монокристаллических образцах (001) и (010) проведены поляризационно-оптические исследования с помощью микроскопа Axioskop-40, а также измерение угла вращения оптической индикатрисы и двулучепреломления по методу Берка с точностью  $\pm 0.0001$ .

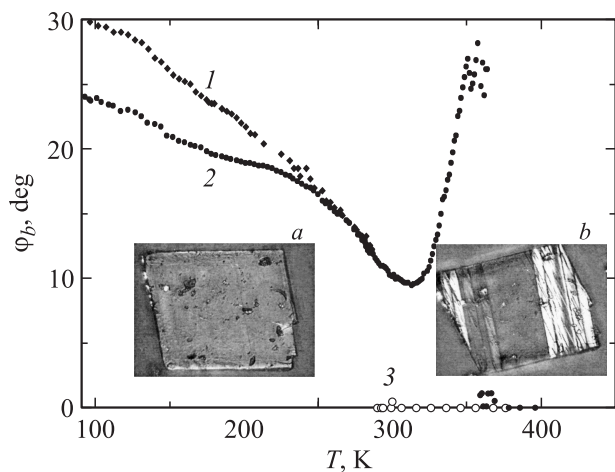
## 3. Оптические исследования

Поляризационно-оптические исследования  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  при комнатной температуре не выявили

разницы между образцами в состояниях А и В. Различие проявляется лишь в области температур ниже комнатной. В пластинке среза (001) в состоянии А вблизи температуры таяния льда в поле зрения поляризационного микроскопа появляется яркая двойниковая картина, в которой компоненты различаются положением погасания на угол  $2\varphi_c$  (рис. 1). При дальнейшем охлаждении двойники укрупняются, затем одна из компонент полностью исчезает. Температура, при которой в кристалле образуются двойники ( $T_{03}$ ), значительно изменяется от образца к образцу:  $T_{03} = 270\text{--}290$  К. Для исследованной пластинки  $T_{03} = 285$  К. Температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi_c(T)$  в отдельном двойнике показано на рис. 1 (точки 2). В области температур выше  $T = T_{03}$  вращение вокруг [001] отсутствует, при  $T \leq T_{03}$  угол поворота сначала медленно меняется, а затем быстро нарастает, достигая необычно большой величины:  $\varphi_c > 50^\circ$ .

В отличие от кристалла А в пластинке (001) в состоянии В сохраняется „прямое погасание“ в области температур  $90\text{--}380$  К. При  $T \leq 263$  К видна двойниковая картина, представляющая собой бесформенные пятна, различающиеся лишь величиной двулучепреломления (рис. 2). Выше  $T'_{03} = 263$  К пятна исчезают. В процессе нагревания образцы А и В становятся оптически изотропными в области температур  $T_{02} \approx 350\text{--}380$  К. При  $T_{01} \approx 510$  К кристаллы разрушаются и становятся непрозрачными.

Результаты температурных измерений двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  кристаллов А приведены на рис. 1 (точки 1). Из-за появления большого угла поворота  $\varphi_c(T)$  в низкотемпературной области в процессе измерения двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  производилась дополнительная ориентация образца в каждой температурной точке для совмещения с координатами оптической индикатрисы. Процедура совмещения координат понижает точность измерения двулучепреломления,



**Рис. 3.** Температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi_b(T)$  в кристаллах  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ . 1 — образец А, 2 — образец В, 3 — образец В в процессе охлаждения. На вставках показаны форма пластинки (010) (а) и начальная стадия ФП  $G_2 \leftrightarrow G_1$  (b).

поэтому на рисунке заметен разброс значений  $\Delta n_c$ . Согласно рис. 1, в высокотемпературной области оптическая анизотропия образца мала и изменяется незначительно: от  $\Delta n_c \approx 0.0003$  при 340 К до  $\Delta n_c \approx 0.0004$  при 285 К. В области температур  $T < T_{03}$  двулучепреломление начинает резко нарастать и достигает значений  $\Delta n_c \approx 0.0130$  при 100 К. Видно, что ниже  $T_{03}$  зависимости  $\Delta n_c(T)$  и  $\varphi_c(T)$  имеют схожее поведение (рис. 1).

Температурная зависимость двулучепреломления  $\Delta n_c(T)$  кристалла  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  в состоянии В приведена на рис. 2. Кривые 1 и 2 соответствуют  $\Delta n_c(T)$  в разных двойниках. Видно, что разница в величине двулучепреломления пятен (рис. 2) невелика и имеет место лишь в области температур 90–263 К. При комнатной температуре оптическая анизотропия образцов А и В одинакова. Различие образов А и В проявляется в низкотемпературной области. При охлаждении двулучепреломление кристаллов А резко возрастает в результате ФП при  $T_{03} = 285$  К (рис. 1), тогда как оптическая анизотропия образцов В изменяется слабо (рис. 2). В процессе нагревания двулучепреломление постепенно уменьшается и при  $T = T_{02}$   $\Delta n_c = 0$ . Срез (001) становится изотропным. В процессе охлаждения это состояние сохраняется вплоть до температуры жидкого азота.

Ромбовидные образцы роста среза (010) могут быть монокристаллическими или иметь полосчатую двойниковую структуру, различающуюся разворотами индикатрис в соседних областях на угол  $2\varphi_b \approx 20^\circ$ . Температурная зависимость угла погасания  $\varphi_b(T)$  такой пластинки имеет необычный вид (рис. 3). При комнатной температуре  $\varphi_b \approx 10^\circ$  в процессе охлаждения угол плавно возрастает до  $\varphi_b \approx 30^\circ$  в кристаллах А (кривая 1) и до  $\varphi_b \approx 24^\circ$  в образцах В (кривая 2). Такие зависимости  $\varphi_b(T)$

в области низких температур предполагают постепенное уменьшение угла  $\varphi_b$  до нуля при нагревании с возможным ФП в ромбическую фазу. Однако эксперимент показал, что в процессе нагревания с малой скоростью  $dT/dt \approx 1$  К/мин значение  $\varphi_b \approx 10^\circ$  сохраняется в области температур 300–320 К, затем постепенно увеличивается до  $\varphi_b \approx 27^\circ$  при 350 К (рис. 3, кривая 1). При дальнейшем нагревании образец начинает трескаться по плоскости спайности (001), в нем появляются косые светлые полосы, постепенно заполняющие весь объем образца (вставка b на рис. 3). Погасание в образце А становится трудно определяемым и неоднородным. Этот процесс длительный и на первой стадии обратим: в процессе охлаждения четкое погасание образца восстанавливается. Увеличение скорости нагревания приводит к смещению области возрастания  $\varphi_b(T)$  в сторону высоких температур. В кристаллах В в этом температурном интервале необратимо формируются области с прямым погасанием, которые постепенно заполняют весь объем образца. Выше 380 К угол  $\varphi_b = 0$ . В процессе охлаждения прямое погасание сохраняется (рис. 3, кривая 3).

#### 4. Рентгеновские исследования

Исследование структуры кристаллов  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  в состояниях А и В выполнено с помощью монокристаллического рентгеновского дифрактометра SMART APEX II (Bruker AXS) с CCD-детектором и  $MoK_\alpha$ -излучением на монокристаллических пластинках среза (010) при комнатной температуре. Структура определена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов (SHELXTL [16]). Кристаллографические данные и особенности уточнения приведены в таблице.

Основными структурными единицами этого вещества являются изолированные, слегка искаженные октаэдры  $WF(O)_6$  (рис. 4, а), в пустотах между которыми расположены ионы калия и молекулы воды. В решетке имеются два независимых иона калия (K1 и K2) и симметрически независимая молекула кристаллизационной (структурной) воды.

Уточнение показало, что в двух положениях атомы фтора и кислорода конкурируют, причем в обеих позициях соотношение F/O равно 2/1. Все атомы октаэдра, кроме F(O)2, расположены на зеркальной плоскости. Вольфрам смещен из центра к атому O5 и наиболее удален от F1 и F3 (расстояния приведены в Å): W–O5 = 1.738(6), W–F(O)4 = 1.844(5), W–F(O)2 = 1.883(4), W–F1 = 2.014(5), W–F3 = 1.938(4). Соответствующие углы имеют значения от  $81.7(2)^\circ$  (F1–W–F3) до  $97.4(1)^\circ$  (F(O)4–W–O5). Атом K1 имеет октаэдрическое окружение из атомов вольфрама; к шести октаэдрам  $WF(O)_6$  добавляются две пары молекул воды, при замене которых средними положениями  $(Ow)_m$  получены следующие расстояния K1–W:  $2 \times 4.449, 4.401, 4.496, 4.412, 4.884(3)$  Å. Шесть связей

$K1-F(O)$  и две  $K1-(Ow)_m$  образуют картину, представленную на рис. 4, *b*. Расстояния в связях составляют (в Å):  $K1-F(O)2=2.699(4)$ ,  $K1-(Ow)_m=2.87(4)$ ,  $K1-F(O)4=2.716(4)$ ,  $K1-F1=2.876(4)$ ,  $K1-F3=2.657(4)$ ,  $K1-O5=2.767(4)$ . Атом  $K2$  окружен вольфрамом тетраэдрически:  $2 \times 3.768(3)$ ,  $2 \times 3.732(3)$  Å, углы  $W-K-W$  имеют значения в интервале от 108 до 112°. Ближайшими к  $K2$  являются четыре грани октаэдров, которые формируют окружение в виде искаженного кубооктаэдра: расстояния  $K2-F(O)$  попадают в интервал от 2.831(4) до 3.191(4) Å.

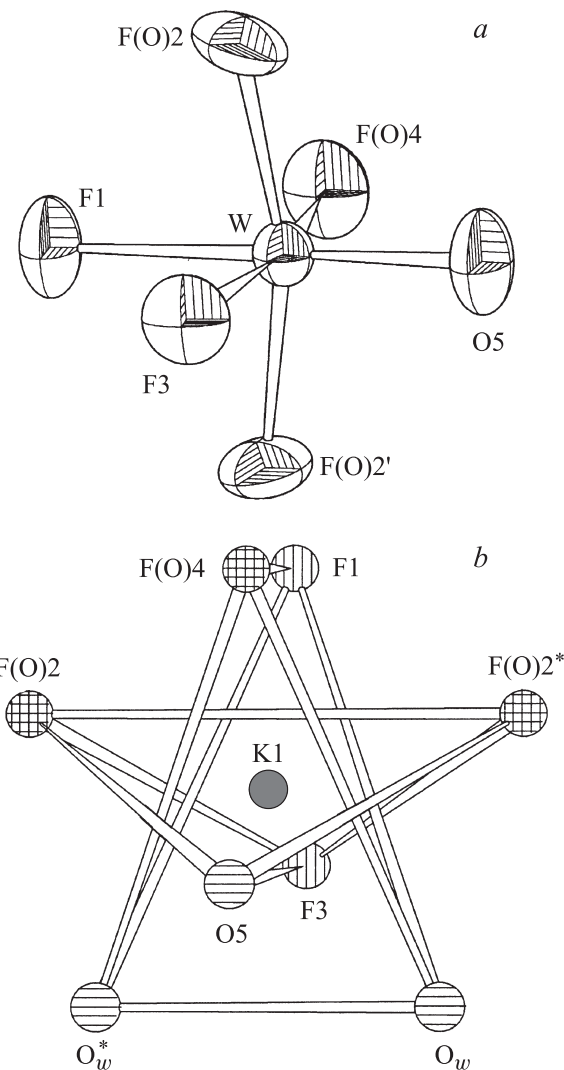
Молекулы воды занимают разупорядоченное положение вокруг оси второго порядка и координируются октаэдрами так, что середины их ребер тетраэдрически окружают  $O_w$ . Расстояния  $(Ow)_m-F(O)$  составляют  $2 \times 3.18(4)$ ,  $2 \times 3.19(4)$ ,  $2 \times 3.35(4)$  и  $2 \times 3.44(4)$  Å. Хотя положения атомов водорода в молекулах воды найти не удалось, однако судя по расстояниям можно

Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$

Параметр	Численное значение
Экспериментальные данные	
$T, K^*$	298
$Z$	4
$2\theta_{max}, deg$	57
$a, b, c, Å$	8.791(1), 8.792(1), 9.152(1)
$\beta, deg$	98.675(1)
$V, Å^3$	699.2(1)
$d, g/cm^3$	3.668
$\mu, mm^{-1}$	17.737
Число измеренных отражений	3154
Число независимых отражений	942
Число отражений с $F > 4\sigma_F$	923
Пределы по $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11;$ $-11 \leq K \leq 11; -12 \leq l \leq 12$

Результаты уточнения	
Весовое уточнение по $F^2$	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0431P)^2 + 0.5719P]^{-1}$ , где $P = [\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2]/3$
Число уточняемых параметров	63
$R1 [F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0252
$wR2$	0.0685
Параметр экстинкции	0.0015(1)
Goof	1.07
$(\Delta\rho)_{max}, e/Å^3$	1.62
$(\Delta\rho)_{min}, e/Å^3$	-1.02
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0

Примечание. Goof — качество уточнения (Goodness of fit),  $F$  — структурная амплитуда,  $F^2$  — структурный фактор,  $F_c$  обозначает вычисленную, а  $F_0$  — экспериментальную величину,  $w$  — весовой коэффициент.



**Рис. 4.** Основные структурные полиэдры кристалла  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ . *a* — строение оксифторного комплекса ( $WO_2F_4$ ), *b* — ближайшее окружение атома  $K1$ .  $O_w$  — кислород кристаллизационной воды. Звездочки и штрихи введены для визуального различия симметрично одинаковых атомов.

предположить существование водородных связей между молекулами и всеми лигандами.

Рентгеновские исследования  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  на монокристаллах при комнатной температуре показали полное совпадение структуры и симметрии этого вещества в состояниях А и В с идентичной заселенностью молекулами кристаллизационной воды.

## 5. Обсуждение результатов

Приведенные нами рентгеновские исследования  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  позволили определить структуру и симметрию этого вещества при комнатной температуре. Хотя общий мотив структуры повторяется для соединений с калием [5,6,12–15], результаты наших исследований отличаются [13,15]. Во-первых, установ-

лено, что при комнатной температуре  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  имеет группу симметрии  $C2/m$ , а не  $P2_1/c$  [15]. Этот факт согласуется с габитусом кристалла (вставка *a* на рис. 3), где  $\beta \approx 99^\circ$ . Следует отметить, что симметрия и параметры кристаллической решетки  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  (см. таблицу) очень близки к данным, полученным для кристалла  $K_2WO_2F_5 \cdot H_2O$  [14]. Во-вторых, удалось установить наличие конкурирующего расположения атомов кислорода и фтора в двух позициях октаэдра с соотношением F/O, равным 2/1 (рис. 4, *a*), тогда как, согласно [13], оба атома кислорода занимают позиции на зеркальной плоскости. В-третьих, экспериментальные данные позволили выбрать модель структуры с разупорядочением кристаллизационной воды в двух положениях вокруг оси второго порядка. Этот факт указывает на возможность понижения симметрии кристаллогидрата при охлаждении.

Действительно, с помощью температурных исследований кристаллооптических характеристик в низкотемпературной области было установлено наличие фазовых превращений в обоих состояниях (А и В)  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ . Кристаллы А, хранящиеся во влажной атмосфере, испытывают обратимый ФП  $G_3 \leftrightarrow G_2$  вблизи температуры таяния льда, сопровождающийся двойникованием, появлением сдвиговой деформации  $x_6$  и вращением оптической индикатрисы на угол  $\varphi_c \approx \pm 50^\circ$ . В результате этого перехода теряются элементы симметрии группы  $C2/m$ : ось второго порядка и зеркальная плоскость. Симметрией низкотемпературной фазы  $G_3$  выбираем группу  $P\bar{1}$ . Полагаем, что этот переход второго рода с показателем степени  $\beta = 0.36$  в зависимости  $\eta(T_{03}-T)$  является собственным сегнетоэластическим:  $\delta n_c(T) \sim \varphi(T) \sim \eta(T) \sim x_6(T)$ , где  $\delta n_c$  — аномальная часть двулучепреломления,  $\eta$  — параметр перехода,  $x_6$  — компонента сдвиговой деформации, появившейся в результате ФП при  $T_{03}$ .

В кристалле В, хранившемся продолжительное время при относительной влажности менее 20%, сегнетоэластический ФП в области низких температур не наблюдается. При ФП  $T'_{03} = 263$  К ( $G_3 \leftrightarrow G_2$ ) класс симметрии не изменяется. Сингония кристалла остается моноклиной, однако появление в фазе  $G_3$  двойников с бесформенными границами позволяет предположить потерю оси второго порядка группы симметрии  $C2/m$ . Это может быть результатом упорядочения структурной воды в одном из двух положений относительно оси второго порядка.

Согласно наблюдениям в поляризованном свете, кристалл  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  (образцы А и В) выше  $T_{02}$  (фаза  $G_1$ ) становится оптически одноосным (тетрагональным). Переход первого рода между фазами  $G_2 \rightarrow G_1$  происходит в интервале температур  $T_{02} \approx 350-380$  К и выше (зависит от скорости эксперимента) и сопровождается растрескиванием кристалла. В то же время этот переход имеет отличительные черты для кристаллов А и В. В образце А ФП при  $T_{02}$  характеризуется большим временем релаксации и на первой стадии может быть

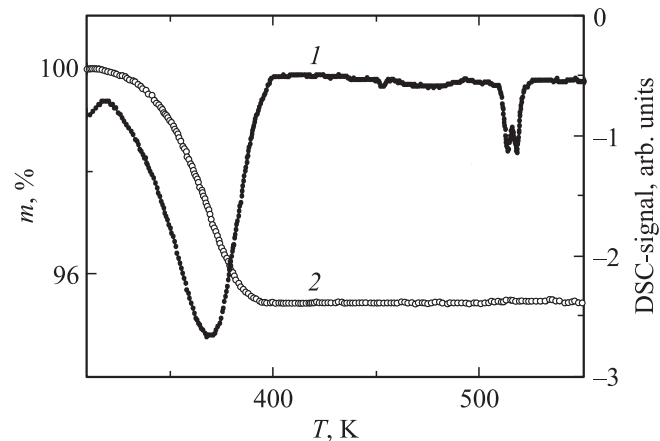


Рис. 5. Результаты исследований кристалла  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  методом синхронного термического анализа. 1 — данные ДСК, 2 — данные ТГ-метода.

обратимым. В этом случае образец в процессе охлаждения испытывает сегнетоэластический ФП при  $T_{03}$ , тогда как в кристаллах В переход в фазу  $G_1$  необратим.

Для получения дополнительной информации о высокотемпературных переходах использовался метод синхронного термического анализа (СТА), сочетающий гравиметрический (ТГ) и калориметрический (ДСК) методы. Измерения проводились на приборе NETZCH STA 449 Jupiter в области температур 310–560 К со скоростью 2 К/мин (рис. 5). На кривой 1 наблюдаются два эндотермических пика ДСК, соответствующих температурам  $T_{02}$  и  $T_{01}$ . Потеря массы (ТГ) (кривая 2) происходит только вблизи  $T_{02}$  и составляет  $\delta m = 4.6 \pm 0.1\%$ , что соответствует массе структурной воды. При повторной записи аномалии на ТГ- и ДСК-кривых при  $T_{02}$  отсутствуют. Однако через сутки кристаллизационная вода восстанавливается, и аномалии при  $T_{02}$  вновь фиксируются. Эндотермический пик при  $T_{01} \approx 510$  К хорошо виден на кривой ДСК, хотя масса вещества не изменяется. Рентгеновские исследования показали, что в этой температурной области происходит постепенный распад  $K_2WO_2F_4$ . В оптических экспериментах наблюдается полная потеря прозрачности образцов.

## 6. Заключение

Проведенные исследования показали, что в зависимости от условий хранения кристалл  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  имеет два состояния: кристаллы, хранящиеся при относительной влажности выше 20% (образец А) и менее 20% (образец В). Рентгеновские исследования  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  на монокристаллах при комнатной температуре показали полное совпадение структуры и симметрии ( $C2/m$ ) этого вещества в состояниях А и В.

Кристалл  $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$  в обоих состояниях испытывает последовательность обратимых и необратимых фа-

зовых превращений  $G_3 \leftrightarrow G_2 \rightarrow G_1 \rightarrow G_0$  в области температур 100–600 К. Необратимый переход первого рода  $G_2 \rightarrow G_1$  между моноклинной и тетрагональной фазами происходит в интервале температур  $T_{02} \approx 350\text{--}380$  К, сопровождается растрескиванием кристалла и потерей кристаллизационной воды. В фазе  $G_1$  кристалл  $K_2WO_2F_4$  имеет тетрагональную симметрию  $P4/nmm$  [15], которая сохраняется в процессе охлаждения до 100 К. Структурная вода легко восстанавливается из атмосферы в течение суток. Переход  $G_1 \rightarrow G_0$  — это высокотемпературное разложение вещества. Основное различие кристаллов А и В имеет место в низкотемпературной области. В кристалле А при ФП второго рода  $G_3 \leftrightarrow G_2$  наблюдается изменение симметрии  $P1 \leftrightarrow C2/m$ . Переход является собственным сегнетоэластическим, сопровождается появлением сдвиговой деформации  $x_6$ . В кристалле В при переходе второго рода  $G_3 \leftrightarrow G_2$  сингония вещества не изменяется:  $m \leftrightarrow C2/m$ . Отличие кристаллов А и В объясняется возможным наличием свободной воды в межслоевых пространствах образцов А, которая может компенсировать потерю части кристаллизационной воды, превращая переход при  $T_{02}$  (на начальной стадии) из необратимого в обратимый. Замерзание этой воды при  $T \approx 270$  К вызывает сегнетоэластический переход при  $T_{03}$ . Масса этой воды невелика и составляет не более 0.1% от общей массы вещества. Возможно, существующий разброс значений  $T_{03} = 270\text{--}290$  К в разных образцах объясняется различным количеством свободной воды в них. Установлено, что при повышенной влажности воздуха вода за несколько часов проникает в межслоевое пространство, превращая кристалл В в кристалл А.

Таким образом, изученный кристалл подобно слоистым глинистым алюмосиликатам (монтмориллонит, бентонит и др.) является весьма чувствительным к концентрации паров воды в воздухе. При этом, проникая в межслоевые пространства, свободная вода изменяет свойства вещества, не изменяя кристаллической структуры.

Авторы благодарны А.В. Черепяхину за проведенные СТА-исследования.

## Список литературы

- [1] A.M. Strivastava, J.F. Ackerman. *J. Solid State Chem.* **98**, 144 (1992).
- [2] В.М. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, Т.С. Ходашова. *ЖСХ* **13**, 3, 461 (1972).
- [3] M. Vlasse, J.M. Moutou, M. Cervera-Marsal, J.P. Chaminade, P. Hagenmuller. *Rev. Chim. Miner.* **19**, 58 (1982).
- [4] A.A. Udovenco, N.M. Laptash. *Acta Cryst. B* **64**, 645 (2008).
- [5] Г.З. Пинскер, В.Г. Кузнецов. *Кристаллография* **13**, 1, 74 (1968).
- [6] Г.З. Пинскер. *Кристаллография* **11**, 5, 741 (1966).
- [7] K.R. Heier, A.J. Norquist, P.S. Halasyamani, A. Duarte, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *Inorg. Chem.* **38**, 762 (1999).
- [8] A.A. Udovenco, N.M. Laptash. *Acta Cryst. B* **64**, 527 (2008).
- [9] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 1, 110 (2006).
- [10] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 493 (2008).
- [11] В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, М.В. Горев, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, И.Н. Флеров, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **52**, 4, 728 (2010).
- [12] D. Grandjean, R. Weiss. *Bull. Soc. Chim.* **8**, 3040 (1967).
- [13] D. Grangjean, R. Weiss. *Bull. Soc. Chim.* **8**, 3049 (1967).
- [14] D. Grangjean, R. Weiss. *Bull. Soc. Chim.* **8**, 3054 (1967).
- [15] Z.H. Jie, A. Garcia, F. Guillen, J.-P. Chaminade, C. Fouassier. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 773 (1993).
- [16] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008).