

УДК 546 831.4'161:543.442.25

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА ZrF_6^{2-} И СТРОЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ГИДРОЛИЗА МЕТОДОМ ЯМР ^{19}F И ^{91}Zr В ПОЛЕ 9,4 Т**© 2011 М.А. Федотов^{1*}, А.В. Беляев²¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 марта 2010 г.

Методом ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr в высоком поле изучены гидролиз и поликонденсация гексафтороцирконата, ZrF_6^{2-} , в водных и водно-пероксидных растворах. В процессе гидролиза в водных растворах методом ЯМР наблюдали только ионы ZrF_6^{2-} и F^- , но в водно-пероксидной среде обнаружен и промежуточный продукт гидролиза — димер $[F_5Zr—OO—ZrF_5]^{4-}$. Строение димера подтверждено методом ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr . В высоких полях (частота ЯМР $^{19}F > 200$ МГц) обмен фтором между ZrF_6^{2-} и F^- медленный в шкале ЯМР ^{19}F и носит многоместный характер.

Ключевые слова: Zr(IV), фториды, фторидные комплексы, гидролиз, поликонденсация, ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr .

ВВЕДЕНИЕ

Твердые фазы гекса- и гептафторидов циркония впервые описаны Мариньяком 150 лет назад [1], однако в их водных растворах обнаружен только ион $[ZrF_6]^{2-}$, а ион $[ZrF_7]^{3-}$ как таковой в растворе не зарегистрирован до сих пор. Бумажная хроматография и электрофорез растворов пента-, гекса- и гептафтороцирконатов, меченных радиоактивной меткой ^{95}Zr , показали, что единственной моноядерной формой циркония в них является $[ZrF_6]^{2-}$ [2].

Метод ЯМР является одним из самых информативных методов определения строения форм в растворах, однако в спектрах ЯМР ^{19}F на частотах ЯМР 15—75 МГц растворов гептафторидов циркония, а также растворов $K_2[ZrF_6] + K_2[HfF_6]$ наблюдали одну линию ЯМР ^{19}F , положение которой зависело от соотношения компонентов [3—5]. Это указывало на быстрый или промежуточный обмен фтором в шкале времени ЯМР и свидетельствовало о лабильности анионов в водных растворах при комнатной температуре.

Замедлить обмен в растворах можно существенным понижением температуры, однако понижение температуры в водных растворах ограничено их замерзанием в районе 0 °С. Измерение в высоких полях (частоты ≥ 200 МГц) делает условие быстрого обмена более жестким и можно было надеяться на раздельную регистрацию линий разных форм.

Кислая реакция растворов гексафтороцирконатов (ГФЦ) указывает на гидролиз иона ZrF_6^{2-} . Изучение гидролиза ГФЦ имеет не только фундаментальное значение, но и практический интерес. Детали единственного потенциометрического исследования гидролиза ZrF_6^{2-} [6] не были опубликованы. В то же время данные о растворимых продуктах гидролиза ZrF_6^{2-} нам не известны, хотя их можно было бы попытаться обнаружить в спектрах ЯМР ^{19}F . Используя

* E-mail: nmmartin@mail.ru

последнее обстоятельство и то, что ZrF_6^{2-} — одна из немногих форм, наблюдаемых в ЯМР ^{91}Zr [7], было предпринято исследование гидролиза ZrF_6^{2-} методами ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы растворов с концентрацией гексафтороцирконата 0,04—0,1 моль/л готовили во фторопластовой посуде из калиевых и цезиевых солей, растворяя последние в воде или в водном (30 %) растворе пероксида водорода. Для нейтрализации использовали растворы 1М NaOH или 1—1,4М КОН.

Спектры ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr снимали на спектрометре ЯМР MSL-400 Bruker на частотах 376,5 и 37,2 МГц с частотой накопления 0,2 и 18 Гц соответственно, при температуре 295 ± 3 К на природном содержании изотопов. Химические сдвиги (ХС, δ) ^{19}F приведены от CFCl_3 , используя внешний эталон — раствор CF_3COOH ($\delta = -79$ м.д. от CFCl_3), помещенный в капилляр коаксиально внутри ампулы с образцом; интенсивности линий сравнивали с интенсивностью того же эталона. Ампулы изнутри и капилляр эталона снаружи покрывали парафином для предотвращения их коррозии в растворах. ЯМР ^{91}Zr снимали на датчике высокой мощности с использованием фторопластовых ампул диаметром 10 мм. ХС ^{91}Zr отсчитывали от линии 0,1М водного раствора Cs_2ZrF_6 , считая его -191 м.д. от Sr_2ZrBr_2 [7]. Концентрации фтора определяли сравнением в спектрах интегральных интенсивностей линии эталона и наблюдаемых форм.

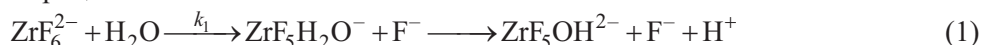
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки возможности отдельного наблюдения различных химических форм на частоте ЯМР 376 МГц снят спектр ЯМР ^{19}F водных растворов K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 в присутствии KF (рис. 1), который показал, что линии этих ионов и F^- наблюдаются отдельно, в отличие от данных [3, 4], полученных на частоте 15—40 МГц. Отнесение линий ионов ZrF_6^{2-} и HfF_6^{2-} сделано сравнением со спектрами растворов индивидуальных солей K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 .

В спектрах ЯМР ^{19}F водных растворов ГФЦ ширина линий сильно зависит от присутствия избыточного фторид-иона $\text{F}_{\text{изб}}$ относительно стехиометрии ZrF_6^{2-} . Это означает, что ширина линий носит обменный характер, а следовательно, в исходном растворе есть малая концентрация фторида, линия ЯМР ^{19}F которого не превышает уровня шумов в условиях эксперимента.

Исходные растворы имели $\text{pH} \sim 4$, что указывает на гидролиз ZrF_6^{2-} в водной среде, при этом выделившийся фторид-ион не наблюдается в спектре из-за низкой концентрации ($\sim 10^{-4}$ моль/л) и очень широкой линии.

Это значит, что процесс:



проходит незначительно, а образованная аквакислота является кислотой слабой или средней силы. Сместить это равновесие вправо можно изменением pH раствора.

Спектр ЯМР 0,1М раствора Cs_2ZrF_6 при добавлении NaOH в соотношении $Z = \text{OH}/\text{Zr} = 0,5$ приведен на рис. 2, данные ЯМР при добавлении КОН к раствору K_2ZrF_6 приведены в табл. 1. Концентрации фтора в ГФЦ- и фторид-ионах в табл. 1 приведены с учетом изменения объема образца растворов от добавления щелочи.

При добавлении основания к водным растворам, содержащим ион ZrF_6^{2-} , в спектрах ЯМР фтора наблюдали линии только ионов ZrF_6^{2-} и F^- , другие формы не обнаружены. По мере добавления основания концентрация ZrF_6^{2-} уменьшалась, а ширина линии ЯМР ^{19}F этого иона увеличивалась (см. табл. 1). При этом концентрация фторид-иона растет, а ширина его линии уменьшается. Баланс по фтору показывает, что по мере добавления основания часть циркония и фтора переходит в формы, не наблюдаемые в ЯМР фтора. Параметры ЯМР ^{91}Zr менялись при этом мало.

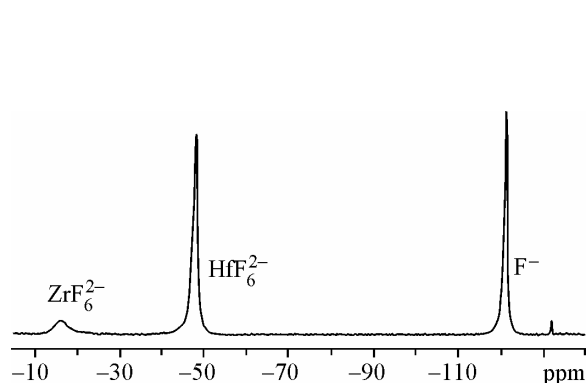


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{19}F на частоте 376 МГц водного раствора, содержащего ионы ZrF_6^{2-} ($\delta = -16$ м.д.), HfF_6^{2-} ($\delta = -47$ м.д.) и F^- ($\delta = -122$ м.д.). Слабая линия -131 м.д. относится к иону SiF_6^{2-}

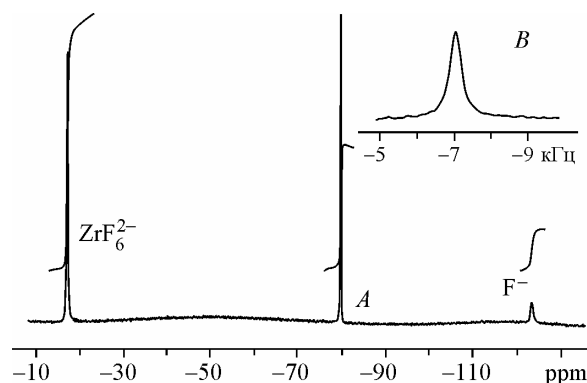


Рис. 2. А — спектр ЯМР ^{19}F 0,1М раствора Cs_2ZrF_6 при соотношении NaOH/Zr 0,5 (в середине — линия эталона); В — спектр ^{91}Zr того же раствора

При добавлении 0,8 эквивалентов OH^- почти половина фтора от исходного содержания не наблюдается в спектрах. Продукты гидролиза в таких растворах не наблюдались, по-видимому, из-за низкой концентрации продуктов гидролиза по уравнению (1) и низкой концентрации олигомеров низкой ядерности из-за быстрого перехода фтора в полиядерные частицы большого размера — полиядерные фторгидроксикомплексы (ПФГК); на присутствие последних указывает наблюдение эффекта Гиндаля при просвечивании раствора лучом лазера.

На рис. 3 приведены данные титрования раствора 0,1М Cs_2ZrF_6 калиевой и натриевой щелочами. Из данных рис. 3 следует, что отношение $\text{Zr}:\text{F}$ в ПФГК примерно 1:3.

Добавление пероксида водорода в раствор вызывает конденсацию оксоионов с использованием мостика O_2^{2-} в боратных [9], станнатных [10], теллуридных растворах [11]. Такой мостик обнаружен в структуре димерного соединения $\text{K}_4\text{Hf}_2\text{F}_{10}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12]. При добавлении в раствор ZrF_6^{2-} в 30 % водном растворе H_2O_2 как NH_4F , так и NaOH , NH_4OH удалось зарегистрировать промежуточный продукт гидролиза (рис. 4, табл. 2).

При добавлении 1 эквивалента NH_4F линия F^- не наблюдается, вероятно, из-за ее слишком большой ширины. Добавление фторида вызывает появление новой формы, которая характеризуется двумя линиями ЯМР ^{19}F в соотношении интенсивностей 4:1 и уширенной линией ЯМР ^{91}Zr по сравнению с линией $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Само наблюдение линии ЯМР ^{91}Zr означает, что комплекс должен быть небольшим, а окружение Zr — симметричным. Это позволяет отнести наблюдаемую форму к димеру $[\text{F}_5\text{Zr}-\mu\text{X}-\text{ZrF}_5]^{n-}$.

Т а б л и ц а 1

Данные ЯМР ^{19}F 0,07 М водного раствора K_2ZrF_6 при добавлении КОН

| Образец | $^{19}\text{F}:\text{ZrF}_6^{2-}$, δ , м.д. (W*, Гц) | $[\text{Zr}] \times 6$, моль/л | $^{19}\text{F}:\text{F}^-$, δ (W) | $[\text{F}^-]$, моль/л | ΣF | $\Sigma\text{F}_{\text{отн}}$ | ^{91}Zr : δ (W) |
|--------------------------|---|---------------------------------|---|-------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 0,07 ZrF_6^{2-} | -16,6 (86) | 0,42 | — | 0 | 0,42 | 1,00 | — |
| +0,2КОН | -16,8 (50) | 0,32 | -122,3 (250) | 0,06 | 0,38 | 0,90 | -189,9 (180) |
| +0,5КОН | -16,9 (120) | 0,18 | -122,4 (160) | 0,14 | 0,32 | 0,76 | -189,7 (200) |
| +0,8КОН | -17 (160) | 0,03 | -122,3 (30) | 0,22 | 0,25 | 0,60 | — |

* Ширина линии.

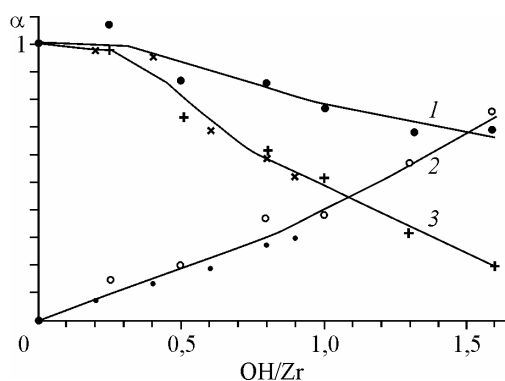


Рис. 3. Доля фтора α относительно исходного содержания при титровании 0,07M раствора Cs_2ZrF_6 1M раствором KOH (*, \times) и 0,05 Cs_2ZrF_6 1M NaOH (\bullet , \circ , +); 1 — общее количество фтора в растворе, 2 — доля фтора в ионе F^- , 3 — доля фтора в комплексе ZrF_6^{2-}

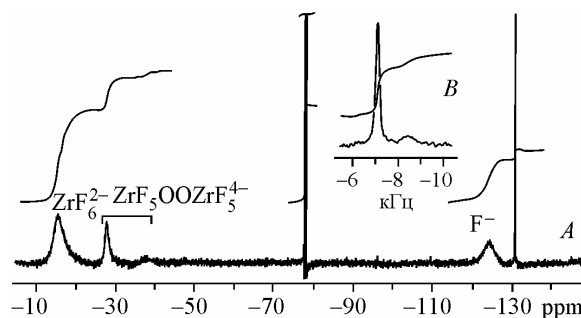
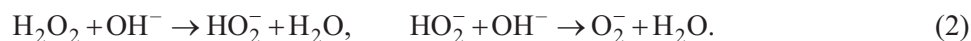


Рис. 4. A — спектр ЯМР ^{19}F 0,08M раствора Cs_2ZrF_6 в 30 % H_2O_2 при добавлении 3 экв. NH_4F ; линия -131 м.д. относится к примеси $[\text{SiF}_6]^{2-}$, -79 м.д. — линия эталона; B — спектр ЯМР ^{91}Zr того же раствора

Добавление основания к водно-пероксидному раствору $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ приводит к тем же результатам, и наблюдаемая форма в этом случае имела те же ХС в ЯМР ^{19}F и ^{91}Zr . Значит, в обоих случаях мостик имеет одинаковый состав и, по аналогии с [9—11], состав димера $[\text{F}_5\text{Zr}-\mu\text{-OO}-\text{ZrF}_5]^{4-}$. В такой форме отношение неэквивалентных атомов $\text{F}_c:\text{F}_t = 4:1$ соответствует интенсивности линий -27 и -38 м.д. (F_c и F_t соответственно линии атомов фтора в *цис*- и *транс*-положении к мостику).

Исходя из формулы димера $[\text{F}_5\text{Zr}-\mu\text{-OO}-\text{ZrF}_5]^{4-}$, процесс поликонденсации можно бы определить как пероксолиз, однако без добавления основания образование димера не происходит. Для образования димера пероксид должен ионизироваться:



Т а б л и ц а 2

 Параметры ЯМР $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ в среде 30 % H_2O_2

| Образец | Состав | ^{19}F : δ , м.д. (W, Гц) | % от $\text{F}_{\text{исх}}$ * | ^{91}Zr : δ (W) | $I^{91}\text{Zr}^{**}$ | $^{19}\text{F}(\text{F}^-)$: δ (W) | % от $\text{F}_{\text{исх}}$ * |
|---------|---|---|--------------------------------|---------------------------------|------------------------|--|--------------------------------|
| I | 0,08M Cs_2ZrF_6 | -16,1 \pm 0,5 (1300) | 45 | -191,3 \pm 1,5 (610) | — | — | — |
| II | 0,1 Cs_2ZrF_6 +0,1 NH_4F | -16,5 (640) | — | — | — | -132 ($[\text{SiF}_6]^{2-}$) | — |
| | | -28 (1030) | — | — | — | — | — |
| | | -35 (1300) | — | — | — | — | — |
| III | 0,08M Cs_2ZrF_6 +0,24 NH_4F (1:3) | -15,8 (1250) | 41 | -190,5 (130) | 1 | -124,5 (1250) | 58 |
| | | -28,1 (490) | 16 | -227 (900) | 0,13 | — | — |
| | | -38 (1300) | 3,7 | — | — | — | — |
| IV | 0,08M Cs_2ZrF_6 +0,04 NaOH (1:0,5) | -15,6 (720) | 62 | -190,4 (400) | — | — | — |
| | | -27,5 (940) | 9 | -227*** | — | — | — |
| | | -38 (4500)*** | 2 | — | — | — | — |
| V | 0,08M Cs_2ZrF_6 +0,08 NaOH (1:1) | -15,5 (570) | 56 | -190,3 (320) | — | — | — |
| | | -27,1 (940) | 11 | -228 (1200) | — | — | — |
| | | -38 (2500)*** | 2 | — | — | — | — |

* % от общего введенного фтора.

** Относительная интенсивность линий.

*** Ненаблюдаемые линии, их параметры экстраполированы из данных образца.

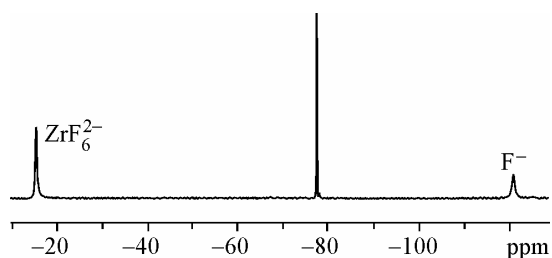


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{19}F 0,04М раствора Cs_2ZrF_6 при соотношении $F_{\text{изб}}/\text{Zr}$ равном 2 (в середине — линия эталона)

Поскольку константа самоионизации пероксида водорода на 4 порядка больше таковой для воды, а плавиковая кислота слабая, добавление фторида также вызывает ионизацию пероксида



Из данных таблицы видно, что во всех образцах, даже в исходном растворе I, в спектрах ЯМР ^{19}F наблюдали не весь введенный фторид. Рассеивание луча лазера, проходящего через раствор (эффект Тиндаля) указывает на наличие в растворе коллоидных частиц, конденсированных с помощью пероксида водорода.

Добавление щелочи в пероксидной среде (обр. IV и V) приводит к появлению линий того же димера, что и при добавлении фторида, однако линия F^- не обнаружена в связи с большей шириной, чем в случае обр. III.

Таким образом, при добавлении основания к водным растворам гексафтороцирконатов образуются полиядерные фторогидроксикомплексы с соотношением $\text{Zr}:\text{F} = 1:3$. При этом формы не обнаруживаются методом ЯМР ^{19}F . Напротив, добавление основания к водно-пероксидным растворам вызывает на начальном этапе гидролиза конденсацию $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ через пероксидные мостики с образованием димера; последний четко регистрируется как в спектрах ЯМР ^{19}F , так и ^{91}Zr .

Для оценки влияния концентрации избыточного фторида $F_{\text{изб}}$ относительно стехиометрии ZrF_6^{2-} на ширину линии компонентов измерены спектры растворов с концентрацией ZrF_6^{2-} 0,042 г-ион/л и разным количеством добавленного фторида. Спектр ЯМР ^{19}F раствора показан на рис. 5, параметры спектров при разных соотношениях $F_{\text{изб}}/\text{Zr}$ приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что по мере добавления фторид-иона в раствор ширина обеих линий возрастает, а линии слегка сближаются.

Ширина линии ZrF_6^{2-} в этих растворах много больше, чем у TiF_6^{2-} [8], а ширина линии фторид-иона больше, чем в растворах индивидуальных фторидов. Единственной причиной этого может быть только химический обмен между ZrF_6^{2-} и F^- , который является медленным в шкале ЯМР при частотах ЯМР ≥ 200 МГц. Участниками обмена являются не только ZrF_6^{2-}

Т а б л и ц а 3

Параметры ЯМР ^{19}F в растворах при разных соотношениях $F_{\text{изб}}/\text{Zr}$ ($[\text{Zr}] = 0,042$ моль/л)

| № | $F_{\text{изб}}/F_{\text{Zr}}^*$ | $\text{ZrF}_6^{2-} : \delta$, м.д. (W, Гц)** | $\text{F}^- : \delta$ (W) | № | $F_{\text{изб}}/F_{\text{Zr}}^*$ | $\text{ZrF}_6^{2-} : \delta$, м.д. (W, Гц)** | $\text{F}^- : \delta$ (W) |
|---|----------------------------------|---|---------------------------|---|----------------------------------|---|---------------------------|
| 1 | 0 | -17,0 (86) | Линия не наблюдалась | 6 | 0,88 | -16,9 (490) | -121,5 (360) |
| 2 | 0,042 | -17,0 (95) | -123,2 (490) | 7 | 1,65 | -16,9 (1600) | -120,8 (610) |
| 3 | 0,084 | -17,0 (98) | -123,0 (360) | 8 | 3,38 | -18,0 (3000) | -119,6 (1100) |
| 4 | 0,168 | -17,0 (200) | -122,5 (330) | 9 | 7,62 | Линия не наблюдалась | -116,7 (1880) |
| 5 | 0,36 | -17,0 (180) | -122,1 (260) | | | | |

* Отношение концентрации добавленного фторида к концентрации фторида в координационной сфере циркония.

** Ширина линии ЯМР; погрешность измерения хим. сдвига $\pm 0,3 + W/3000$ м.д., погрешность определения ширины линии $\pm 10\%$.

и F^- , но и атомы фтора в интермедиатах ZrF_5^- или ZrF_5X^- при диссоциативном механизме обмена, или форма ZrF_7^{3-} при ассоциативном механизме. В случае обмена первого типа в форме ZrF_5X^- появляются два новых участника обмена (два типа атомов — 4 *цис*-F и 1 *транс*-F по отношению к заместителю), а в случае обмена второго типа — не менее трех типов при координационном числе 8; при этом сам ион F^- находится в равновесии с HF_2^- .

Таким образом, наблюдается обмен спинами не менее четырех партнеров, при этом известны концентрации только двух участников обмена. Поэтому попытки интерпретировать параметры ЯМР в рамках двухместного обмена $\text{ZrF}_6^{2-} \leftrightarrow \text{F}^-$ и оценить из них время жизни фтора в ионе ZrF_6^{2-} не принесли желаемых результатов.

Авторы благодарят Н.А. Диденко за плодотворную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marignac C. // Ann. Chem. Phys. – 1860. – **60**. – Р. 257.
2. Kolditz L., Feltz A.Z. // Anorg. Allg. Chem. – 1961. – **310**, Н. 4-6. – S. 195 – 203.
3. Dean P.A.V., Evans D.F. // J. Chem. Soc. A. – 1967. – N 4. – Р. 698 – 701.
4. Буслаев Ю.А., Щербаков В.А., Дяткина М.Е. // Журн. структур. химии. – 1965. – **6**, № 1. – С. 16 – 20.
5. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Петросяң С.П. // Журн. структур. химии. – 1968. – **9**, № 2. – С. 198 – 201.
6. Чекмарев А.М., Харламов В.В., Страинов В.И., Штанько С.П. // VII Всесоюзн. симп. по химии неорган. фторидов, Душанбе, 1984. – М.: Наука, 1984. – С. 340.
7. Sayer B.G., Hao N., Denes G. // Inorg. Chim. Acta. – 1981. – **48**, N 1. – Р. 53 – 55.
8. Лапташ Н.М., Федотов М.А., Масленникова И.Г. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 77 – 87.
9. Чернышев Б.Н., Васева Ю.А., Бровкина О.В. // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 2. – С. 460 – 463.
10. Приходченко П.В., Устинова Е.А., Федотов М.А., Ипполитов Е.Г. // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 10. – С. 1685 – 1691.
11. Устинова Е.А., Приходченко П.В., Федотов М.А. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 4. – С. 662 – 666.
12. Чернышев Б.Н., Диденко Н.А., Бакеева Н.Г. и др. // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 5. – С. 1112 – 1116.