

Академия наук СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

ГЕРАСИМОВА СВЕТЛАНА ОЛЬГЕРДОВНА

**ПЕРОКСИДЫ И ПЕРОКСОФТОРИДЫ  
МЕТАЛЛОВ II—IV ГРУПП  
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

(02.00.01 — неорганическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1981

Работа выполнена в Институте химии ДВНЦ АН СССР и ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Полищук С. А.**; доктор химических наук, профессор **Харитонов Ю. Я.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Чекмарев А. М.**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Добрынина Т. А.**

Ведущее предприятие — Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_

1981 г. в \_\_\_\_\_ час. на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1981 г.

*Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук*

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**

АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова

---

На правах рукописи

ГЕРАСИМОВА СВЕТЛАНА ОЛЫГЕРДОВНА  
ПЕРОКСИДЫ И ПЕРОКСОФТОРИДЫ МЕТАЛЛОВ II-IV ГРУПП  
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1981

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Неорганические перекисные соединения нашли широкое применение, например, как отбеливающие и дезинфицирующие препараты, инициаторы некоторых процессов полимеризации; возрастает их значение в качестве окислителей, источников кислорода и средств для регенерации воздуха. В связи с этим неорганические пероксиды являются объектом изучения с целью как исследования свойств известных, так и синтеза и изучения новых пероксидных соединений.

Химия неорганических перекисных соединений представляет к настоящему времени довольно развитый раздел неорганической химии, однако содержит и ряд нерешенных задач. Обуславливается это, в первую очередь, своеобразием перекисной группировки  $O_2^{2-}$ , имеющей большую химическую активность и вступающей во взаимодействие со многими соединениями с образованием продуктов различных типов, состав и закономерности образования которых не всегда возможно предсказать заранее. Установить строение выделенных соединений в ряде случаев также затруднительно, поскольку многие пероксиды (зачастую рентгеноаморфные) содержат различные "оксигидрильные" группировки  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH^-$ ,  $OOH^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ , дифференцировать и однозначно идентифицировать которые не всегда возможно даже с применением современных методов исследования.

Своеобразие перекисного кислорода состоит также и в различном отношении ряда элементов, обладающих сходными химическими свойствами к перекиси водорода, на чем основано использование перекиси водорода в производстве (оксалатно-пероксидные способы переработки тантал-ниобиевых концентратов, процессы тонкого аффинажа урана) и в аналитической практике при определении и разделении ряда металлов. Так, например, цирконий и гафний, разделение которых является одной из трудных проблем неорганической химии, в отношении к перекиси водорода проявляют некоторые различия. В связи с этим изучение новых реакций соединений циркония(IV) и гафния(IV) с перекисью водорода приобретает особое значение.

До последнего времени оставались малоизученными процессы взаимодействия перекиси водорода с рядом соединений металлов I-V групп, а именно, с простыми и комплексными фторидными, являющимися зачастую продуктами промежуточных стадий технологического цикла переработки данных металлов. Существенным моментом при этом является стабильность получаемых растворов (а также относительная

устойчивость выделяемых пероксофторидов), поскольку фторид-ионы в средах с  $\text{pH} < 7$  действуют стабилизирующе на растворы перекиси водорода. Системы, содержащие перекись водорода и фториды щелочных металлов, титана(IV) и ряда металлов V-VI групп, изучены к настоящему времени довольно хорошо; совершенно нет данных по аналогичным работам с металлами II, III групп, гафнием; имеются лишь весьма ограниченные сведения о соответствующих соединениях циркония(IV). Поэтому круг данного исследования ограничился фторидами металлов II-IV групп, исключая титан(IV).

Цель работы. В работе была поставлена цель - исследовать взаимодействие перекиси водорода с простыми и комплексными фторидами металлов II, III групп, циркония и гафния, а также с рядом соединений указанных металлов во фторидных средах. Предполагалось изучить характер взаимодействия в зависимости от ряда условий (температуры, концентрации, кислотности среды) с целью как выявления новых реакций с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , интересных в практическом отношении, так и получения новых пероксофторидных или пероксидных соединений, изучения их свойств, спектров, строения, выяснения природы перекисной группировки ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2\text{H}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ), входящей в различные пероксо соединения.

Научная новизна. На основании проведенных экспериментальных исследований выяснен характер взаимодействия перекиси водорода с фторидами магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, ртути, алюминия, индия, галлия и - особенно - циркония(IV) и гафния(IV) в водных растворах; впервые выделена и охарактеризована чистая безводная кристаллическая перекись цинка и ряд пероксофторидов циркония(IV) и гафния(IV), изучены их колебательные спектры, спектры ЯМР, в ряде случаев установлена природа перекисных группировок и строение комплексных анионов. Найдены различия в химическом поведении пероксофторидов циркония(IV) и гафния(IV).

Практическая ценность работы. Предложен способ получения чистого препарата перекиси цинка  $\text{ZnO}_2$ . Разработанные методики синтезов пероксофторидов циркония(IV) и гафния(IV) могут быть использованы для получения других пероксофторидных соединений. Установлен ряд различий в поведении циркония(IV) и гафния(IV) по отношению к перекиси водорода, что перспективно для поисков новых путей разделения циркония и гафния.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференции молодых ученых и Годичной сессии Института химии ДВНЦ АН СССР (Владивосток, 1976, 1977 г.); на IV советско-немец-

ком микросимпозиуме по химии неорганических галогенидов (Москва, ИОНХ АН СССР, 1978 г.); на V Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Днепропетровск, 1978 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 121 странице машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, краткого обсуждения результатов, списка цитированной литературы (100 наименований), содержит 18 таблиц и 20 рисунков.

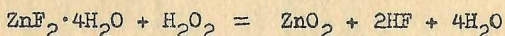
### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методы исследования. В работе, помимо традиционных методов синтетической неорганической химии и элементного анализа, использованы следующие методы исследования: ИК спектроскопия (200 - 4000 см<sup>-1</sup>); лазерная спектроскопия КР; спектроскопия ЯМР широких линий по <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F (совместно с Авхутским Л.М.); рентгенофазовый и рентгенографический анализ; термография (изучение термограмм и термогравиграмм); рентгенофлуоресцентный анализ. Кроме того, в ряде случаев применяли такие физико-химические методы, как потенциметрическое титрование, метод "кажущихся осадков" И.В. Тананавева.

#### Исследование взаимодействия фторидов металлов II, III групп с перекисью водорода.

Взаимодействие перекиси водорода с фторидами магния, стронция, бария, кадмия, ртути, алюминия, индия и галлия в водных растворах при температурах от -5 до +25°C и концентрациях перекиси водорода от 10 до 90% не приводит к образованию пероксофторидов указанных металлов даже при очень длительном (несколько месяцев) выдерживании смесей. В качестве конечных продуктов либо образуются перекиси металлов различного состава, либо исходный фторид не изменяется.

При проведении реакции  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  с перекисью водорода в водных растворах (табл. I) впервые выделена чистая безводная кристаллическая перекись цинка  $ZnO_2$ , образование которой может быть представлено уравнением



В связи с предложенным методом получения чистой безводной перекиси цинка отметим, что перекись цинка широко применяется в медицине, косметике, фармацевтике, в некоторых процессах производства,

Таблица I

Результаты изучения взаимодействия  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  с  $H_2O_2$

№ опыта	Условия проведения опытов	Цвет твердой фазы	Химический анализ твердой фазы, %		Состав твердой фазы по данным реактенофазового анализа
			O акт	Zn	
I	2	3	4	5	6
1	Твердый $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ , 10 - 93%-ная $H_2O_2$ , длительное выдерживание при 0 и 18°.	Белый	Нет	37, II	$ZnF_2 \cdot 4H_2O$
2	70%-ная $H_2O_2$ + раствор $ZnO$ в $HF$ , 0°	Белый	Нет	37, 03	$ZnF_2 \cdot 4H_2O$
3	Вакуум-отгонка части раствора, 30-40°	Желтый			Перекись цинка + $ZnF_2$
4	Термостатирование раствора с медленным подъемом температуры: а) 20%-ная $H_2O_2$ , 30°. Раствор прозрачен, по истечении суток по всему объему наблюдалось зарождение кристаллов в виде блестящих желтых ил. б) 25%-ная $H_2O_2$ , 40°. Осадок собирався на дне колбы, отфильтрован и анализирован через год в) 30%-ная $H_2O_2$ , 30-40°. Осадок собирався в течение I суток	Темно-золотистый	15, 83 <sup>ЖЕ</sup>	66, 27 <sup>ЖЕ</sup>	Перекись цинка
		Желтый	12, 95	63, 38	Перекись цинка
		Светло-желтый	13, 34	62, 82	Перекись цинка

Окончание табл. I

1	2	3	4	5	6
	г) 50%-ная $H_2O_2$ , 30-40°	Темно-желтый	12,83	63,56	Перекись цинка
	д) 70%-ная $H_2O_2$ , 30-40°	Желтый	13,88	64,13	
	е) 10%-ная $H_2O_2$ , 85°	Желтый	7,80	63,88	Перекись цинка + смесь гидроксидов цинка
5	Добавление $NH_4OH$ к раствору	Кремовый	10,75	56,59	Перекись цинка

\* В опытах 3, 4, 5 использовали насыщенный раствор  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  в  $H_2O_2$

\*\*  $ZnO_2$ . Вычислено: O акт 16,43; Zn 67,14%.



однако до сих пор она получалась лишь в виде продуктов различной степени гидратированности.

Исследование взаимодействия фторидов циркония(IV) и гафния(IV) с перекисью водорода

I. Реакции в щелочной среде

Изучение условий образования, свойств и строения фторогидроксопергидроцирконатов (гафнатов)

При добавлении щелочи к водным растворам фторидов циркония(IV) и гафния(IV) образуются аморфные продукты, состав которых зависит от pH среды. Для выделения пероксофторидов циркония(IV) и гафния(IV) определенного состава был применен метод потенциметрического титрования растворов гексафтороцирконатов(гафнатов) калия и аммония, как наиболее растворимых и устойчивых в воде комплексных фторидов циркония(IV) и гафния(IV), щелочью в среде перекиси водорода. Пероксофториды выделялись в точках, соответствующих концу скачка pH на кривых титрования; при этом во всех случаях имело место отношение  $M^+OH : M_2^{IV}Zr(Hf)F_6 = 4$  ( $M = K, NH_4$ ) и происходило практически полное осаждение металла в твердую фазу. Оптимальное количество перекиси водорода, необходимое для синтеза, было определено с помощью метода "набухающих осадков" и отвечало отношению  $H_2O_2 : M_2^{IV}Zr(Hf)F_6 = 4$  ( $M = K, NH_4$ ). При введении избытка щелочи ( $pH > 12$ ) твердые фазы полностью растворяются, причем пероксофторид циркония(IV) более устойчив к растворению. При стоянии растворов выпадают осадки с отношением компонентов  $K : Zr(Hf) : O_2^{2-} = 1 : 1 : 1,5$  (табл. 2). Обработка пероксофторидов избытком аммиака не приводит к их растворению, при этом образуется перекись циркония  $ZrO_3 \cdot nH_2O$ .

Пероксофториды циркония(IV) и гафния(IV) гидролизуются при промывании водой, на воздухе поглощают  $CO_2$ , поэтому все операции по их выделению и высушиванию проводились в атмосфере инертного газа. Состав полученных соединений отвечал соотношению компонентов  $NH_4^+ : Zr(Hf) : O_2^{2-} : F^- = K^+ : Zr : O_2^{2-} : F^- = 1,00 : 1 : 1,33 : 2,00$  и  $K^+ : H : O_2^{2-} : O_2^{2-} = 1,00 : 1 : 1,25 : 0,3$ . В условиях, соответствующих образованию фторопероксоцирконата калия, гафний, в отличие от циркония, не координирует атомы фтора и аналогичное соединение не образует.

При термическом разложении фторопероксоцирконата калия около  $140^\circ C$  полностью теряется весь активный кислород; необратимый

экзоэффект при 460°C соответствует кристаллизации  $K_3ZrF_7$ ; продукт термического разложения при 800°C представляет смесь  $K_3ZrF_7$  и  $ZrO_2$ . У фторопероксоцирконата (гафната) аммония процесс разложения при 130°C наряду с потерей активного кислорода сопровождается выделением аммиака; продукт термического разложения при 800°C - двуокись циркония (гафния).

В лазерных спектрах КР всех выделенных соединений имеются интенсивные линии  $\nu$  (OO) в области 800-900  $cm^{-1}$ ; в ИК спектрах полосы в этой области обладают небольшой интенсивностью. У фторопероксоцирконата калия при 1650 и 3300-3600  $cm^{-1}$  имеются поглощения, характерные для структур с водородной связью. Выделенные соединения можно представить как гидраты  $K_3Zr_3F_6O_4(OH) \cdot 4H_2O$  и  $(NH_4)_3M^{IV}_3F_6O_4(OH) \cdot 4H_2O$  ( $M^{IV} = Zr, Hf$ ). Предполагаемая таким образом вода довольно прочно удерживается в комплексе, так как ни тщательное промывание спиртом, ацетоном или эфиром, ни последующее длительное (до 3-х месяцев) высушивание осадков комплексов вначале над  $CaCl_2$ , затем над  $P_2O_5$  не вызывает изменений в составе и спектрах соединений.

Небольшая по интенсивности полоса при 1034-1060  $cm^{-1}$  обусловлена деформационными колебаниями группы МОН. Спектры в низкочастотной ИК области (200 - 400  $cm^{-1}$ ) для пероксофторидов недостаточно информативны вследствие наложения  $\nu$  (MF) и  $\nu$  (MO).

Применение метода ПМР к анализу фторопероксоцирконата калия не подтверждает наличие в выделенных соединениях кристаллогидратной воды и свидетельствует скорее в пользу пероксигидратного строения  $K_3Zr_3F_6(H_2O_2)_4O_4(OH)$ . Обычно величины вторых моментов ПМР для гидратированных фторидов лежат в пределах 24-36  $Gc^2$ , тогда как лишь внутримолекулярный вклад  $S_2^H$  для гидратной воды составляет 22  $Gc^2$ . Полученное для фторопероксоцирконата калия значение  $S_2^H = 20,1 Gc^2$  существенно меньше этих величин даже без учета вклада от фтор-протонных (~4  $Gc^2$ ) взаимодействий по водородной связи, как это следует из данных по фторному резонансу. Спектр ПМР состоит из двух компонентов - узкого, отнесенного к  $OH^-$ -группам и широкого, отнесенного к  $H_2O_2$  с отношением протонсодержащих молекулярных группировок 1:8,3, что подтверждает пероксигидратное строение.

Выделенные пероксофториды довольно устойчивы; содержание активного кислорода у фторопероксоцирконата калия при хранении его в течение года уменьшается с 17,60% до 15,42%, что свидетельству-

Таблица 2

Состав твердых фаз при различных мольных отношениях  $KOH / K_2Zr(Hf)F_6$  в процессе осаждения щелочью гексафторидокрионов (гайлатов) калия в среде перекиси водорода

$K_2ZrF_6$ KOH/Zr	$K_2ZrF_6 + H_2O_2 + KOH$		$K_2HfF_6 + H_2O_2 + KOH$	
	pH	$K^+ : Zr : O_2^{2-} : F^-$	KOH/Hf	pH
2,0	5,90	1,46 : 1 : 0,96 : 3,62		
2,5	6,10	1,41 : 1 : 1,04 : 3,45		
3,0	6,35	1,19 : 1 : 1,21 : 2,91	3,0	6,50
3,5	6,55	1,14 : 1 : 1,27 : 2,53	3,5	6,75
4,0*	8,40	1,00 : 1 : 1,33 : 2,02	4,0**	8,60
5,0	9,70	0,77 : 1 : 1,77 : 0,8	5,0	9,75
6,0	10,75	0,89 : 1 : 1,11 : 0,34	6,0	10,30
12,0**	12,30	1,00 : 1 : 1,50 : -	12,0***	12,15

1,04 : 1 : 1,02 : 0,69  
1,03 : 1 : 1,04 : 0,68  
1,00 : 1 : 1,25 : 0,30  
0,62 : 1 : 1,00 : -  
0,60 : 1 : 0,95 : -  
1,00 : 1 : 1,50 : -

\* соответствует концу скачка pH

\*\* соединение выпало из раствора при стоянии

ет о прочности связывания молекул  $H_2O_2$  в структуре.

О перспективах использования процессов образования пероксо-фторидов для разделения циркония(IV) и гафния(IV)

При рассмотрении осаждения циркония(IV) и гафния(IV) из растворов гексафтороцирконатов(гафнатов) щелочью в среде перекиси водорода отмечено следующее.

1. а) При действии КОН на растворы  $K_2ZrF_6$  и  $K_2HfF_6$  в среде перекиси водорода в случае одинаковых концентраций металла осадок соединений гафния(IV) образуется при более высоких значениях pH, чем для циркония(IV).

б) При введении избытка щелочи твердая фаза в случае гафния(IV) растворяется быстрее; для растворения осадка циркония(IV) требуется в 1,4 раза большее количество щелочи. Различное отношение циркония(IV) и гафния(IV) к перекиси водорода в щелочных растворах рассматривалось и ранее в литературе. Так, известно, что перекись циркония(IV) растворима в охлажденном льдом щелочном растворе при большом избытке перекиси водорода; перекись гафния в аналогичных условиях нерастворима. Другое различие: цирконий(IV) осаждается перекисью водорода из щелочных растворов при нагревании до  $50^{\circ}C$ ; гафний(IV) более устойчив к осаждению. Изученное нами действие перекиси водорода на растворы фторидов циркония(IV) и гафния(IV) в литературе не описано и представляет интерес в плане воздействия перекиси водорода на гексафтороцирконаты(гафнаты) калия непосредственно на стадии получения и переработки этих металлов. Например, известно, что одним из способов разложения основного цирконийсодержащего минерала - циркона является вскрытие его кислотами фторидами или гексафторосиликатами. Способ вскрытия удачно сочетается с последующей дробной перекристаллизацией гексафтороцирконатов(гафнатов); самым технологически простым способом разделения циркония(IV) и гафния(IV).

2. В процессах разделения циркония(IV) и гафния(IV) более удобно использовать аммониевые соли, чем калиевые, так как их растворимость почти в 15 раз выше. При осаждении  $(NH_4)_2ZrF_6$  и  $(NH_4)_2HfF_6$  аммиаком в среде перекиси водорода различия более существенны. Так, при одинаковых концентрациях циркония(IV) и гафния(IV) в растворе (20 г/л) начало осаждения циркония(IV) наблюдается при pH = 7, 10; гафния(IV) - при pH = 8,75. Следовательно, в случае раздельного осаждения, например, при pH = 8,50 весь гафний(IV) находится в растворе, в то время как цирконий(IV) осажде-

в твердую фазу на 94,45%. Исследование распределения циркония(IV) и гафния(IV) между жидкой и твердой фазами из раствора смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  в интервале  $\text{pH} = 7,10 - 8,75$  показало, что цирконий(IV) осаждается преимущественно в твердую фазу, в то время как жидкая фаза обогащается гафнием(IV).

## 2. Реакции в кислой среде

Единственной реакцией, по которой пероксофторид циркония(IV) образуется в кислой среде, является взаимодействие  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием желеобразного продукта состава  $\text{ZrO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании пероксофторида циркония(IV) в атмосфере гелия, начиная с  $120^\circ\text{C}$ , происходит одновременное удаление воды и активного кислорода с образованием при  $240^\circ\text{C}$  оксофторида циркония. Полученные ИК спектры и спектр ПМР подтверждают гидратную природу соединения. В ИК спектре  $\text{ZrO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеются интенсивные полосы при  $3300$  и  $1620 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Интенсивная полоса при  $440-520 \text{ см}^{-1}$  отнесена к  $\nu(\text{ZrF})$ ; небольшая по интенсивности полоса при  $800-900 \text{ см}^{-1}$  обусловлена валентным колебанием связи  $\text{O}-\text{O}$  в пероксид-ионе; соответствующая этому колебанию линия в СКР, напротив, весьма интенсивна.

Ширина линий ЯМР протонов и фтора и величины вторых моментов  $S_2^{\text{H}} = 30 + 3,1$  и  $S_2^{\text{F}} = 12 + 1,1 \text{ э}^2$  указывают на наличие в исследуемом соединении кристаллогидратной воды с водородной связью типа  $\text{OH} \dots \text{F}$  умеренной прочности. Наблюдаемая форма линии ПМР не исключает наличия в образце небольшого количества одиночных протонов, которые можно отнести к  $\text{OH}^-$  группам как перекиси водорода, так и возможных продуктов гидролиза ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{OH} = 12:1$ ). С целью уточнения состава пероксофторида циркония(IV) его спектр количественно сравнивался со стандартом - спектром ферроцианида калия, дающим хорошо воспроизводимый спектр ПМР с четко разрешенной структурой. Найдено: 2,32% протонов и 18,6% фтора, что соответствует данным элементного анализа.

$\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , в отличие от  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , не реагирует в изученных условиях с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием твердой фазы. Данное различие может быть связано со структурными особенностями тетрафторидов, так как соединения неизоструктурны:  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеет димерное строение; структура  $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  состоит из бесконечных звеньев, атомы гафния связаны фторидными мостиками.

### 3. Реакции в нейтральной среде

Из слабодиссоциированных и нейтральных растворов (pH = 5-7) выделены перекиси состава  $M^I_3Zr_2F_7(O_2)_2$ , где  $M^I = NH_4, K$ , и гидроперекиси состава  $K_2M^{IV}F_5(OOH)$ ,  $(NH_4)_3M^{IV}F_6(OOH)$ , где  $M^{IV} = Zr, Hf$ . Состав и схемы получения пероксофторидов приведены в табл. 3. Исходные компоненты для реакций брали в мольных отношениях  $M^I F : Zr(Hf) = 6 + 8$ . Концентрация  $H_2O_2$  в растворах во всех случаях составляла 15%. Упаривание растворов проводили как на холоду, так и при комнатной температуре. Разрушение пероксофторидов с потерей активного кислорода при этом не наблюдали; напротив, концентрация  $H_2O_2$  в растворе при упаривании возрастала до 50-70% вследствие стабилизирующего действия фторид-ионов.

В ИК спектрах пероксофторидов имеются широкие интенсивные полосы поглощения в области  $450-500 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  (MF)). Интенсивные полосы, четко разрешенные в лазерных спектрах КР при  $565$  и  $528 \text{ см}^{-1}$ , относятся к  $\nu$  (ZrO), однако возможен вклад колебаний связей ZrF. В ИК спектрах перекисей  $M^I_3Zr_2F_7(O_2)_2$  ( $M^I = K, NH_4$ ) полосы  $\nu$  (OO) при  $862$  и  $845 \text{ см}^{-1}$  обладают незначительной интенсивностью, однако соответствующие линии интенсивны в лазерных СКР.

В ИК спектрах гидроперекисей  $K_2Zr(Hf)F_5(OOH)$ , в отличие от описанных выше ИК спектров, появляется полоса средней интенсивности при  $1450 \text{ см}^{-1}$ , которая в случае  $(NH_4)_3Zr(Hf)F_6(OOH)$  маскируется поглощением иона аммония; полосы при  $835-845 \text{ см}^{-1}$  становятся значительно интенсивнее. Соответствующие линии весьма интенсивны в лазерных СКР. Для выяснения происхождения полос при  $835-845 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  (OO) или  $\delta$  (OH) группы OOH<sup>-</sup>) спектр  $(NH_4)_3ZrF_6(OOH)$  сравнивался со спектром синтезированного дейтеропроизводного  $(ND_4)_3ZrF_6(OOD)$ , при этом смещения полосы не наблюдалось, что позволяет уверенно отнести ее к  $\nu$  (OO).

Термическое разложение пероксофторидов протекает с потерей активного кислорода при  $140^\circ\text{C}$  у гидроперекисей,  $(NH_4)_3Zr_2F_7(O_2)_2$  и при  $210-260^\circ\text{C}$  у  $K_3Zr_2F_7(O_2)_2$ . В последнем случае половина всего активного кислорода теряется в две стадии при  $210$  и  $250^\circ\text{C}$ , возможно, из-за неравноценности пероксогрупп в структурном отношении. У аммониевых производных потеря активного кислорода сопровождается одновременным выделением  $NH_4F$ . Конечными продуктами термического разложения являются смесь  $K_3Zr(Hf)F_7$  и  $ZrO_2$  у калиевых и  $ZrO_2$  - у аммониевых соединений. Для подтверждения гидроперекисной природы гидроперекисей  $K_2Zr(Hf)F_5(OOH)$ ,  $(NH_4)_3Zr(Hf)F_6(OOH)$ , имеющих отличие от  $K_3Zr_2F_7(O_2)_2$  и  $(NH_4)_3Zr_2F_7(O_2)_2$  ИК спект-

Таблица 3

Схема образования пероксофторидов циркония и гафния

Реакция	Условия проведения	Продукт синтеза	Примечание
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + NH_4F + H_2O_2$	рН = 6-7, упаривание р-ра или высаливание спиртом	$(NH_4)_3ZrF_6(OOH)^*$	—
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + KF + H_2O_2$	рН=6 $\frac{a}{0}$ сливание водных р-ров	$K_2Zr(O_2)_2F_7 \cdot 2H_2O^*$	—
$(NH_4)_2ZrF_6 + NH_4OH + H_2O_2$	рН = 7, упаривание р-ра	$K_3Zr_2(O_2)_2F_7 + K_2ZrF_5(OOH)$ $(NH_4)_3Zr_2(O_2)_2F_7 + (NH_4)_3ZrF_6(OOH)$	—
$K_2ZrF_6 + NH_4OH + H_2O_2$	рН=5-6 $\frac{a}{0}$ упаривание р-ра	$K_3Zr_2(O_2)_2F_7^*$	—
$ZrF_4 \cdot 3H_2O + NH_4F + NH_4OH + H_2O_2$	рН=6-7 $\frac{a}{0}$ высаливание спиртом	$K_2ZrF_5(OOH)$	Содержит примеси
$ZrF_4 \cdot 3H_2O + NH_4F + NH_4OH + H_2O_2$	рН=6-7 $\frac{a}{0}$ упаривание р-ра	$(NH_4)_3Zr_2(O_2)_2F_7$	Содержит примесь $(NH_4)_3ZrF_6(OOH)$
$ZrF_4 \cdot 3H_2O + H_2O_2$	рН=6-7 $\frac{a}{0}$ высаливание спиртом	$(NH_4)_3ZrF_6(OOH)$	Содержит примесь $(NH_4)_3Zr_2(O_2)_2F_7$

Описание табл. 3

Реакция	Условия проведения	Продукт синтеза	Примечание
$ZrF_4 \cdot 3H_2O + KF + NH_4OH + H_2O_2$	<p>рН = 5-6 <math>\xrightarrow{a}</math> упаривание р-ра  <math>\xrightarrow{0}</math> висаливание спиртом</p>	$K_3Zr_2(O_2)_2F^*$	Содержит приме- си
$ZrF_4 \cdot 3H_2O + H_2O_2 + NH_4OH$	рН = 6-7, висаливание спиртом	$K_2ZrF_6(OOH)$	—
$ZrF_4 \cdot 3H_2O + H_2O_2 + NH_4OH + KF + HF$	рН = 5-6, висаливание спиртом	$(NH_4)_3Zr_2(O_2)_2F_7^*$	—
$HgCl_2 \cdot 8H_2O + H_2O_2 + NH_4F + NH_4OH$	рН = 7-8, висаливание спиртом	$K_2ZrF_5(OOH)^*$	При упаривании раствора образует-ся смесь
$K_2HgF_6 + H_2O_2 + NH_4OH$	рН = 6-7, висаливание спиртом	$K_2HgF_5(OOH)$	—

\* Звездочками отмечены чистые продукты



роскопические характеристики, были изучены спектры ЯМР широких линий по  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$   $\text{K}_2\text{ZrF}_5(\text{OON})$ . Сопоставлением интегральных интенсивностей спектров ЯМР по  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , записанных в одинаковом режиме, получено соотношение  $\text{F}:\text{H} = 5,2 + 0,9$ , что вместе с данными элементного анализа подтверждает правильность отнесения соединения к  $\text{K}_2\text{ZrF}_5(\text{OON})$ . Во фторном спектре четко различимы два отличающиеся по ширине компонента, на основании чего предположено существование мостиковых  $\text{F}_\text{м}$  (узкая центральная линия) и концевых  $\text{F}_\text{к}$  (широкая линия) атомов фтора, что соответствует димерному строению  $\text{K}_2\text{ZrF}_5(\text{OON})$ . Отношение сигналов  $\text{F}_\text{к}:\text{F}_\text{м}$  должно быть в таком случае равным 4; фактически найдено  $\text{F}_\text{к}:\text{F}_\text{м} = 3,8 + 0,5$ .

Кристаллы соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OON})$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_6(\text{OON})$  оказались изоструктурными (таб. 4) как между собой, так и с кристаллами комплексов  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  и  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$ . В последних же, согласно литературным данным, координационный полиэдр вокруг атомов  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду с координационным числом циркония(IV) и гафния(IV), равным 7 (семь концевых фторолигандов). Исходя из показанной нами изоструктурности комплексов  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6(\text{OON})$ , где  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}$  или  $\text{Hf}$ , можно сделать вывод, что и в комплексах  $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6(\text{OON})$  анионы  $\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6(\text{OON})^{3-}$  также имеют структуру в виде искаженной пентагональной бипирамиды, причем группа  $\text{OON}^-$ , очевидно, монодентатна.

Таблица 4

Результаты рентгенографического исследования  
 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OON})$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_6(\text{OON})$

	$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OON})$	$(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_6(\text{OON})$
Система	кубическая	кубическая
$a, \text{Å}$	9,45	9,45
$Z$	4	4
$d$ вычисл., $\text{г/см}^3$	2,30	3,06
$d$ найд., $\text{г/см}^3$	2,29	3,00
Пр. группа	$\text{Fm } 3m$	$\text{Fm } 3m$

Таблица 5

Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос, найденных в колебательных спектрах пероксофторидов (о.сл.; сл.; ср.; о.и. - полосы соответственно очень слабой, средней интенсивности, интенсивные и очень интенсивные)

СОЕДИНЕНИЕ	v (00)		δ (00H)
	ИК	КР	
$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$ $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$ $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OOH})$ $(\text{ND}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OOD})^*$ (частично дегидрирован) $\text{K}_2\text{ZrF}_5(\text{OOH})$ $\text{K}_2\text{HfF}_5(\text{OOH})$ $\text{K}_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4(\text{OH})$ $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4(\text{OH})$ $(\text{NH}_4)_3\text{Hf}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4(\text{OH})$	870 о.сл	867 о.и.; 846 и	-
	862 сл.; 840 о.сл		-
	845 о.сл	861 ср.; 840 о.и.	-
	844 ср	837 о.и.	≠
	845 ср.		≠
	835 ср.	838 о.и.	I 450
	840 срг		I 440
	860	849 о.и.	-
	860	850 о.и.	-
	860 сл.	850 о.и.	

Продолжение табл. 5

Соединение	$\nu(\text{ZrF})^*$ , $\nu(\text{ZrO})$		Д р у г и е ч а с т о т ы	
	МК	КР	МК	КР
$\text{ZrO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	475 ср	500 ср	1640 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ; 2800-3650 $\nu(\text{H}_2\text{O})$	225 сл.; 303 сл.; 336 сл.; 455 о. сл.
$(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$	500 и. (КР) 450 и. (КР)	565 и	1410 $\delta(\text{NH}_4^+)$ ; 1635; 2800-3600	244 ср.; 487 о. сл. 1432 о. сл.; 1716 сл.
$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$	475 и.	526 ср	3000 сл.; 3450 сл.; 3200 о. сл.	
$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OOH})$	480 о. и. 440 о. и.	551 о. и. 550 и. (МК)	1420 и.; 1700 сл.; 1840 сл.;	
$(\text{ND}_4)_3\text{ZrF}_6(\text{OOD})$ (частично дейтерирован)	480 о. и. 440 и.	550 и. (МК)	2800-3600 $\nu(\text{NH}_4^+)$	
$\text{K}_2\text{ZrF}_5(\text{OOH})$	485 и.	548 о. и.	730 ср.; 973 сл.; 1110 и.; 1145 ср.; 1210 ср.; 1285 ср.; 1600 ср.; 1640 ср.	
$\text{K}_2\text{HfF}_5(\text{OOH})$	460 и.		440 и.; 2830; 3000; 3170	250 ср.; 4830 о. сл.
$\text{K}_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4(\text{OH})$	490	508 ср	370 и.; 930 сл.; 1600 сл.; 1680 ср.; 2810; 2990; 3180	
$(\text{NH}_4)_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4(\text{OH})$	490	500 ср		
$(\text{NH}_4)_3\text{Hf}_3\text{F}_6(\text{H}_2\text{O}_2)_4(\text{OH})$	490	500 ср		

\* Отнесение этой частоты к колебаниям  $\nu(\text{ZrF})$  неоднозначно; возможен вклад колебаний связей  $\nu(\text{ZrO})$

† Полоса маскируется поглощением иона аммония

### КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие фторидов ряда металлов II, III групп с  $H_2O_2$ ; показано, что при этом либо исходный фторид не изменяется, либо происходит образование перекисей металлов  $M^{II}O_2 \cdot n H_2O$ ,  $M^{III}(O_2)_3 \cdot n H_2O$ .

2. Впервые выделена и охарактеризована чистая безводная перекись цинка  $ZnO_2$ .

3. Исследована возможность выделения пероксофторидных комплексов циркония(IV) и гафния(IV) в широком интервале кислотности ( $pH = 2-14$ ). В кислой среде образуется гидрат пероксофторида циркония(IV)  $ZrO_2F_2 \cdot 2H_2O$ ; из слабокислых и нейтральных растворов выделены перекиси  $M_3^I Zr_2 F_7 (O_2)_2$  ( $M^I = NH_4, K$ ) и гидроперекиси  $(NH_4)_3 M^{IV} F_6 (OOH)$ ,  $K_2 M^{IV} F_5 (OOH)$  ( $M^{IV} = Zr, Hf$ ); показано образование в щелочной среде пероксигидратов  $(NH_4)_3 M^{IV} F_6 (H_2O_2)_4 \cdot C_4(OH)$  ( $M^{IV} = Zr, Hf$ ) и  $K_3 Zr_3 F_6 (H_2O_2)_4 \cdot O_4(OH)$ . Разработаны методики <sup>синтеза</sup> перчисленных выше пероксофторидов.

4. Охарактеризованы свойства выделенных комплексов, их ИК спектры поглощения, лазерные спектры КР (табл. 5), рентгенограммы, спектры ЯМР, процессы термического разложения. Обсуждены природа перекисных групп в соединениях, их строение.

5. Показано, что частоты  $\nu(OO)$  легко идентифицируются в лазерных спектрах КР в виде интенсивных линий в области  $\sim 800-900 \text{ см}^{-1}$ ; соответствующие полосы в ИК спектрах поглощения проявляются в той же области с различной интенсивностью и практически не смещаются при дейтерировании. Частоты деформационных колебаний  $\delta(OOH)$  пероксогрупп лежат около  $1450 \text{ см}^{-1}$ .

6. На основании рентгенографического исследования доказана изоструктурность комплексов  $(NH_4)_3 Zr F_6 (OOH)$ ,  $(NH_4)_3 Hf F_6 (OOH)$  как между собой, так и с кристаллами  $(NH_4)_3 Zr F_7$  и  $K_3 Zr F_7$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что анионы  $[MF_6(OOH)]^{3-}$  имеют структуру искаженной пентагональной бипирамиды.

7. Установлен ряд различий в поведении циркония(IV) и гафния(IV) при их осаждении аммиаком из растворов гексафтороцирконатов(гафнатов) в присутствии перекиси водорода. Найденные различия могут быть перспективными для поисков путей разделения этих металлов.

Обнаружено, что  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  взаимодействует с  $H_2O_2$  с образованием пероксофторида циркония(IV)  $ZrO_2F_2 \cdot 2H_2O$ ;  $HfF_4 \cdot 3H_2O$  в

аналогичных условиях с  $H_2O_2$  не взаимодействует.

Содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Герасимова С.О., Полищук С.А. Взаимодействие гидрата фторида цинка с перекисью водорода. - Изв. АН СССР, сер.хим., 1978, № 2, с. 263-265.
2. Герасимова С.О., Полищук С.А. Пероксофториды циркония и гафния. Коорд.химия, 1979, т. 5, с. 526-531.
3. Герасимова С.О., Авхутский Л.М., Полищук С.А. Применение метода ЯМР широких линий к изучению строения пероксофторидов циркония и гафния. - Коорд.химия, 1979, т. 5, с. 846-849.
4. Авхутский Л.М., Герасимова С.О., Полищук С.А. ЯМР-исследование строения гидропероксопентафтороцирконата калия  $K_2ZrF_5OON$ . - Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 533-535.
5. Герасимова С.О., Харитонов Ю.Я., Полищук С.А., Авхутский Л.М. Новые пероксофториды циркония и гафния. - Коорд.химия, 1981, т. 7, с. 536-547.
6. Герасимова С.О., Полищук С.А., Харитонов Ю.Я. О различии в поведении  $Zr(IV)$  и  $Hf(IV)$  при их осаждении аммиаком из растворов гексафтороцирконатов (гафниатов) в присутствии  $H_2O_2$ . - Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 647.
7. Герасимова С.О., Полищук С.А. Пероксофториды циркония и гафния. - Тезисы докладов V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. Днепропетровск, 1978, с. 87.

Т-06794 от 6.5.81 г.

Зак. 503

Объем 1,25 п. л.

Тир. 150

---

Типография МХТИ имени Д. И. Менделеева