

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФОРМЫ АНИОНА BRF_4^- В СОСТАВЕ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ

Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, email: ivlev@tpu.ru

В работе впервые проведён квантово-химический расчёт кристаллической структуры тетрафторобромата калия с целью установления однозначной координации тетрафторобромат-иона BrF_4^- . Расчётом значений энергии, приходящейся на элементарную ячейку, как функции её объёма $E = f(V)$ для обеих возможных координаций (тетраэдрической и плоской) установлено, что только структура, содержащая плоский анион, является устойчивой; минимум энергии при такой координации приходится на объём ячейки, совпадающий с экспериментальными данными. В случае аналогичного расчёта тетраэдрической координации показано, что полученная кривая $E = f(V)$ не имеет локальных минимумов в области точки, соответствующей экспериментальному значению объёма. Методом сравнения экспериментальной дифрактограммы и расчётных дифрактограмм для обеих координаций получено дополнительное подтверждение правильности квантово-химического расчёта на основе совпадений соотношения интенсивностей рефлексов и их мультиплетности. Полученные данные позволяют также обобщить приведённые заключения применительно к тетрафтороброматам натрия и рубидия, являющимся изоструктурными рассмотренному тетрафторобромату калия.

Ключевые слова: тетрафтороброматы щелочных металлов, кристаллические структуры, квантово-химический расчёт, порошковая дифракция

QUANTUM-CHEMICAL EXPLANATION OF THE SHAPE OF BRF_4^- ANION WITHIN ALKALI METAL TETRAFLUOROBROMATES

Ivlev S.I., Sobolev V.V., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: ivlev@tpu.ru

In this study for the first time we carried out quantum-chemical calculations of potassium tetrafluorobromate crystal structure in order to determine the only possible coordination of tetrafluorobromate-ion BrF_4^- . By calculation of values of the energy per unit cell as a function of its volume $E = f(V)$ for both possible coordinations (tetrahedral and planar) it was shown that only the structure containing a planar anion is the stable one, and the minimum of its energy lies within the cell volume in a good agreement to the experimental data. As far as the tetrahedral coordination is concerned, the corresponding $E = f(V)$ curve does not have any local minima. Using comparison of experimental X-ray powder pattern and theoretical ones for both coordinations an additional confirmation of the correctness of the quantum-chemical calculation was derived using the data on relations between peak intensities and their multiplicities. The obtained data also allow to generalize the conclusions onto the cases of tetrafluorobromates of sodium and rubidium, which are isostructural to potassium tetrafluorobromate.

Keywords: alkali metal tetrafluorobromates, crystal structures, quantum-chemical calculation, X-ray powder diffraction

Тетрафтороброматы щелочных металлов – соединения состава MeBrF_4 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), являющиеся перспективными фторирующими агентами в различных областях неорганической и органической химии [4]. Наиболее широко востребованным представителем данного класса является тетрафторобромат калия KBrF_4 , что связано с экономической целесообразностью и, как следствие, с большим числом работ, посвящённых исследованию его свойств [2, 3]. Однако анализ указанных литературных источников показал, что сведения, касающиеся параметров кристаллической структуры как тетрафторобромата калия, так и тетрафтороброматов остальных щелочных металлов, недостаточны и в большой степени противоречивы.

Так, в базе данных ICSD содержится кристаллическая структура (CIF #16633), описанная в работе [9], схема которой представлена на рис. 1, а. Характерными особенностями этой структуры является

расположение атомов калия в позиции 4с пространственной группы $I4/mcm$ и атомов брома – в позиции 4b с тетраэдрической координацией фтора вокруг них. В то же время в работе [10] даются иные сведения о расположении атомов в элементарной ячейке той же пространственной группы: калий – 4а, бром – 4с с плоской координацией фтора. Схема такой кристаллической структуры представлена на рис. 1, б.

Ввиду того, что в литературе имеются экспериментальные [6] и расчётные (для изолированного иона) [8] сведения именно о плоской структуре иона BrF_4^- , это ставит под сомнение правильность внесённого в ICSD варианта. Как следствие, возникает необходимость полного и всестороннего исследования кристаллической структуры KBrF_4 , что стало возможным на сегодняшний день благодаря возросшему разрешению методов рентгеновской дифракции и привлечению современных расчётных методов квантовой химии твёрдого тела.

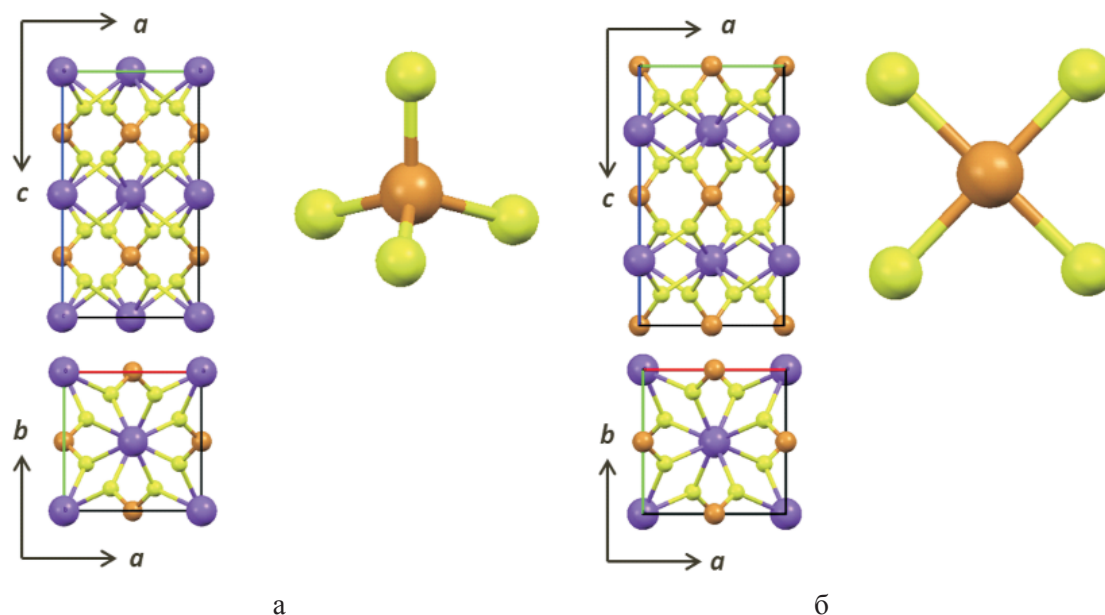


Рис. 1. Возможные структуры тетрафтороброматов калия:
 а – тетраэдрическая координация BrF_4^- ; б – плоская координация BrF_4^-

Целью данного исследования является установление формы аниона BrF_4^- в тетрафторобромате калия и, как следствие, изоструктурных ему тетрафтороброматах натрия и рубидия [5].

Материалы и методы исследования

Синтез. В работе для получения образцов тетрафторобромата калия использовался жидкофазный метод [2], основанный на взаимодействии жидкого трифторида брома с кристаллическим фторидом калия. Готовый продукт хранился во фторопластовых контейнерах под слоем фреона-113. Перед применением аналитических методов фреон удалялся вакуумной дистилляцией. Подготовка исходных реагентов описана ниже.

Трифторид брома получали по методике, описанной в [1]. Для дополнительной осушки исходный бром для синтеза BrF_3 подвергали экстракционной очистке 92–94% серной кислотой. Полученный трифторид брома хранился в плотно укупленной фторопластовой таре. Непосредственно перед применением BrF_3 повторно подвергался дистилляционной очистке.

Фторид калия (квалификация ЧДА, ГОСТ 20848–75) подвергался двухстадийной термической дегидратации. На первой стадии при 220°C происходила потеря 98% воды. Далее остаток измельчали и прокаливали до прекращения изменения массы при 400°C.

Порошковая рентгеновская дифракция. Для идентификации фаз и определения параметров кристаллической решётки использовались данные, полученные на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu Corp., Япония) с рентгеновской трубкой, дающей излучение $\text{CuK}\alpha$ при 40 кВ и 30 мА. Образец порошка KBrF_4 (средний размер частиц ~0,3 мкм по данным дисперсного анализа) запрессовывался во фторопластовую подложку и для замедления процесса гидролиза запаивался в многослойную полимерную

плёнку, не дающую перекрывающихся пиков. Шаг сканирования составил 0,03° при скорости в 2°/мин. Индексирование дифрактограмм проводилось в программном комплексе EXPO2013, дальнейшая обработка по ле Балу – в среде Jana2006.

Квантово-химический расчёт. Определение значений энергии как функции объёма элементарной ячейки проводилось в рамках теории DFT в программном пакете Abinit [7] с использованием метода псевдопотенциалов: в настоящей работе применялись псевдопотенциалы, разработанные в Fritz Haber Institute и доступные для загрузки на вебсайте программы. Учёт обменно-корреляционного вклада проводился в его обобщённом градиентном приближении (GGA) посредством функционала Perdew-Burke-Ernzerhof. Энергия обрыва базиса плоских волн составила 40 Ха, пороговое значение при расчёте самосогласованного поля было выбрано равным $1 \cdot 10^{-5}$ Ха. В основе разбиения зоны Бриллюэна лежала сетка Монкхорста–Пака с размерами $16 \times 16 \times 16$.

Результаты исследования и их обсуждение

Поскольку, как было отмечено выше, данные о структурах тетрафтороброматов щелочных металлов весьма противоречивы, то на первой стадии было проведено индексирование полученной дифрактограммы KBrF_4 для определения типа и параметров его кристаллической решётки. Полученные значения параметров представлены в таблице. На рис. 2 представлена полученная дифрактограмма, обработанная по алгоритму ле Баля с учётом результатов индексирования.

Полученные значения параметров кристаллической решётки тетрафторобромата калия хорошо согласуются с данными, полученными ранее и опубликованными

в работах других авторов. Весьма небольшое отклонение между экспериментальной и расчётной дифрактограммами (рис. 2)

также свидетельствует о правильности полученных значений параметров кристаллической решётки.

Параметры кристаллической решётки тетрафторобромата калия

Источник	Тип решётки	a , Å	c , Å	V , Å ³
Наст. работа	Тетрагональная объёмноцентрир.	6,192	11,108	425,9
Работа [5]	Тетрагональная объёмноцентрир.	6,168	11,097	422,1

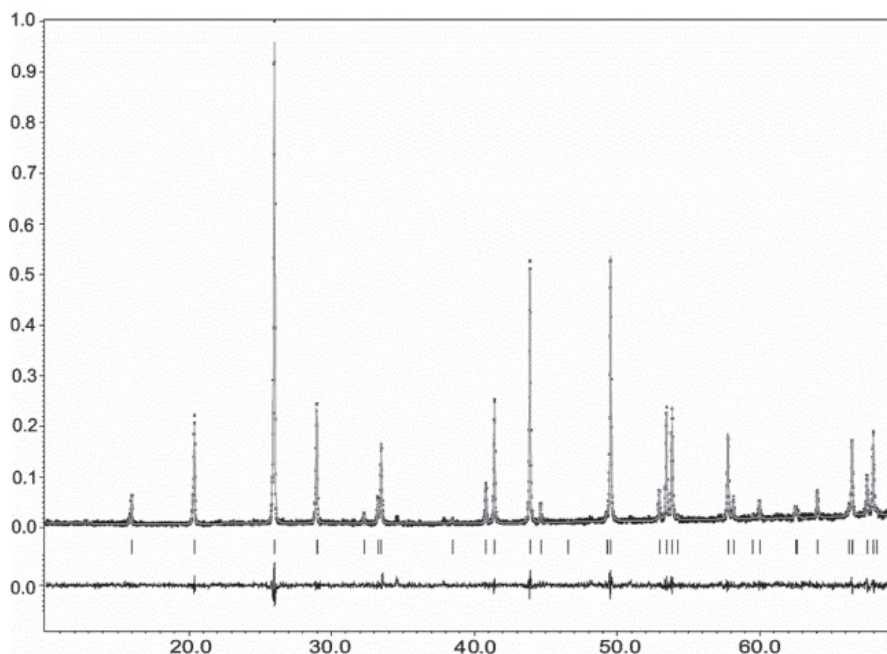
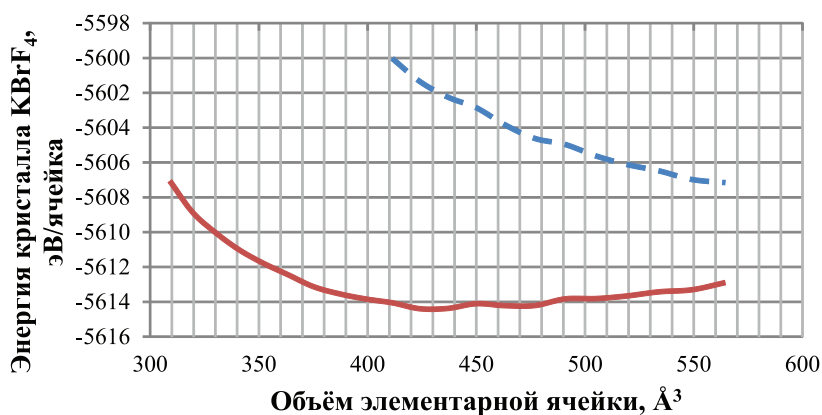


Рис. 2. Дифрактограмма $KBrF_4$, обработанная по алгоритму ле Баля

После установления параметров решётки стало возможным приступить к квантово-химическому расчёту устойчивости двух возможных структур $KBrF_4$. В качестве основополагающего критерия для такой устойчивости было выбрано положение минимума функции $E = f(V)$, где

E – энергия кристаллической решётки, приходящаяся на элементарную ячейку, V – объём элементарной ячейки. Расчёт проводился отдельно для структур, содержащих тетраэдрический и плоский ион BrF_4^- . Результаты расчёта представлены на рис. 3.



— Плоская координация — Тетраэдрическая координация

Рис. 3. Результаты квантово-химического расчёта структуры $KBrF_4$

Кривая $E = f(V)$ на рис. 3, соответствующая тетраэдрической координации BrF_4^- , не имеет каких-либо особых точек и представляет собой монотонно убывающую функцию. Такое поведение функции расчётной энергии позволяет сделать вывод о неустойчивости рассматриваемой структуры.

В то же время кривая, соответствующая плоской координации BrF_4^- , имеет выраженный минимум, соответствующий значению объёма ячейки $420 \dots 430 \text{ \AA}^3$. Полученное расчётное значение объёма хорошо согла-

суется с экспериментальными данными (табл. 1) и позволяет сделать заключение об устойчивости именно плоской конфигурации иона BrF_4^- в составе KBrF_4 .

В качестве дополнительного критерия правильности выбора типа структуры в данной работе было проведено сравнение порошковых дифрактограмм, рассчитанных для обоих типов координации, с экспериментально полученной дифрактограммой. Указанные дифрактограммы представлены на рис. 4.

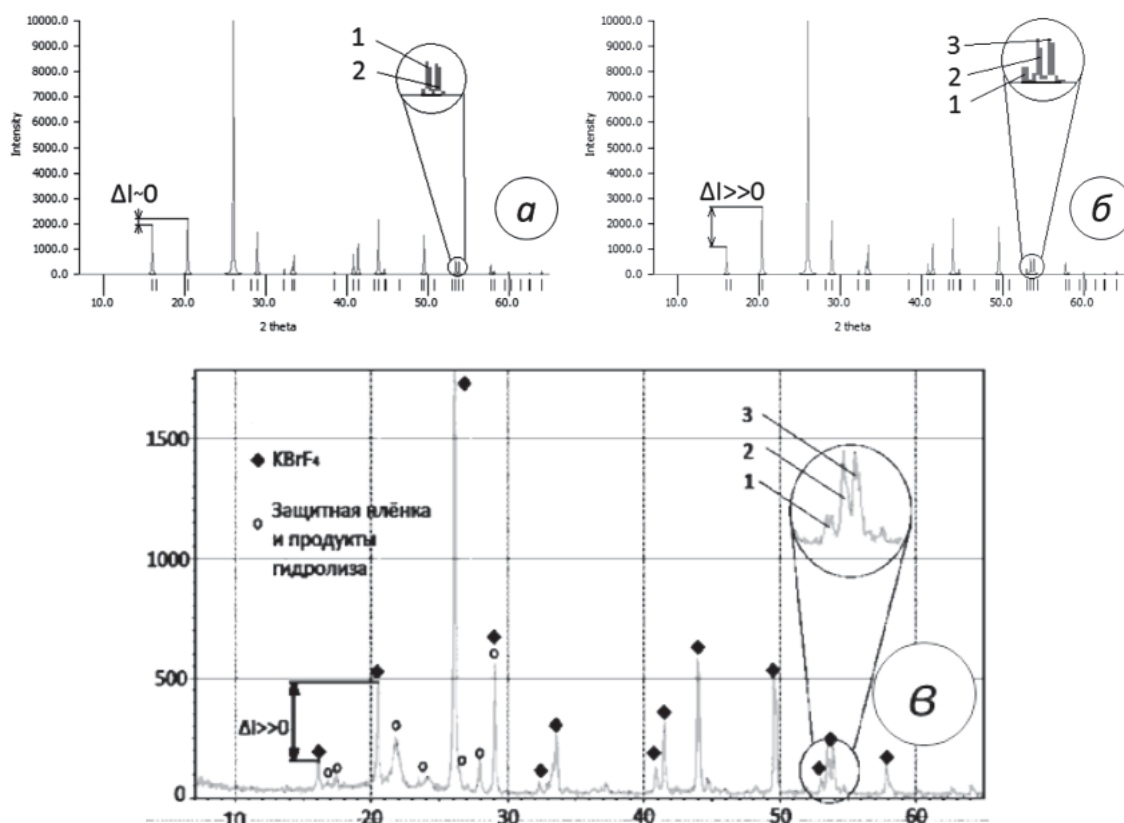


Рис. 4. Дифрактограммы KBrF_4 :

a – расчётная для тетраэдрической координации; *б* – расчётная для плоской координации; *в* – экспериментальная

Вследствие того, что атомы фтора вносят небольшой вклад в рассеяние рентгеновского излучения, местоположение большинства рефлексов и соотношение их интенсивностей в случаях обеих координаций совпадают. Тем не менее на дифрактограммах можно наблюдать небольшие различия в интенсивностях и мультиплетности некоторых пиков, показанные выносными линиями на рис. 4. В целом можно отметить, что расчётная дифрактограмма для плоской координации имеет наибольшее сходство с экспериментальными данными.

Выводы

- Проведено уточнение параметров кристаллической решётки тетрафторобромата калия методом порошковой дифракции. Полученные значения имеют незначительное расхождение с литературными данными, что говорит об их корректности.

- Методом квантово-химического расчёта функции $E = f(V)$ показана устойчивость структуры KBrF_4 , содержащей плоскую координацию иона BrF_4^- . Для случая тетраэдрической координации полученная

кривая не имеет выраженного минимума, что говорит о её неустойчивости.

• Сравнение пиков на расчётной дифрактограмме $KBrF_4$ для плоской координации с экспериментальной дифрактограммой показало полное соответствие соотношений интенсивностей пиков и их мультиплетностей, что подтверждает правильность выбора плоской координации в качестве единственно верной из двух возможных.

• Вследствие того, что тетрафтороброматы натрия и рубидия изоструктурны тетрафторобромату калия, все полученные выводы также справедливы для случаев $NaBrF_4$ и $RbBrF_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда целевого капитала Томского политехнического университета № 8161 от 26.07.12.

Список литературы

1. Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, В.В. Гордиенко, Р.В. Калайда, В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин, С.А. Якимович, Р.В. Оствальд Объемные свойства IF_5 и BrF_3 . // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3. – С. 263–273.
2. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия с использованием трифторида брома / С.И. Ивлев, В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, И.И. Жерин, В.И. Соболев // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 102–106.
3. Диаграмма состояния системы фторид калия – трифторид брома / С.И. Ивлев, В.И. Соболев, В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, И.И. Жерин // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 38–41.
4. Опаловский А.А. Тетрафтороброматы щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – Вып. 10. – С. 1673–1700.
5. Изучение термической устойчивости тетрафтороброматов(III) щелочных металлов / А.И. Попов, Ю.М. Киселев, В.Ф. Суховерхов, Н.А. Чумаевский, О.А. Краснянская, А.Т. Садикова // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – Вып. 5. – С. 1007–1012.
6. Christe K.O., Schack C.J.. The Tetrafluorobromate(III) Anion, BrF_4^- // Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 9. – №. 8. – P. 1852–1858.
7. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Computer Phys. Commun. – 2009. – Vol. 180. – P. 2582–2615.
8. Pak C., Xie Y., Huis T., Schaefer H. Electron Affinities of the Bromine Fluorides, BrF_n ($n = 1-7$) // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – P. 11115–11121.
9. Siegel S. The Crystal Structure of $KBrF_4$ // Acta Cryst. – 1956. – Vol. 9. – P. 493–495.
10. Sly W.G., Marsh R.E. A note on the structure of $KBrF_4$ // Acta Cryst. – 1957. – Vol. 10. – P. 378–379.

References

1. Zherin I.I., Amelina G.N., Gordienko V.V., Kalayda R.V., Usov V.F., Vodyankin A.Yu., Yakimovich S.A., Ostvald R.V., *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Univeriteta*, 2002, Vol. 305, no. 3, pp. 263–273.
2. Ivlev S.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I., Sobolev V.I., *Izvestia vuzov. Fizika*, 2012, Vol. 55, no. 2/2, pp. 102–106.
3. Ivlev S.I., Sovolev V.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I., *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Univeriteta*, 2013, Vol. 322, no. 3, pp. 38–41.
4. Opalovsky A.A., *Uspekhi himii*, 1967, Vol. 36, no. 10, pp. 1673–1700.
5. Popov A.I., Kiselev Yu.M., Sukhoverkhov V.F., Chemaevsky N.A., Krasnyanskaya O.A., Sadikova A.T., *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1987, Vol. 32, no. 5, pp. 1007–1012.
6. Christe K.O., Schack C.J. The Tetrafluorobromate(III) Anion, BrF_4^- // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. no. 8. pp. 1852–1858.
7. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // *Computer Phys. Commun.* 2009. Vol. 180. pp. 2582–2615.
8. Pak C., Xie Y., Huis T., Schaefer H. Electron Affinities of the Bromine Fluorides, BrF_n ($n = 1-7$) // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. pp. 11115–11121.
9. Siegel S. The Crystal Structure of $KBrF_4$ // *Acta Cryst.* 1956. Vol. 9. pp. 493–495.
10. Sly W.G., Marsh R.E. A note on the structure of $KBrF_4$ // *Acta Cryst.* 1957. Vol. 10. pp. 378–379.

Рецензенты:

Карелин В.А., д.т.н., профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Дьяченко А.Н., д.т.н., профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.