

К.А. ГАЙВОРОНСКАЯ, Н.А. ДИДЕНКО, А.В. ГЕРАСИМЕНКО

Кристаллическая структура  
 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и особенности  
 структурообразования генетически  
 родственных кристаллогидратов составов  
 $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*Исследованы строение и термическая устойчивость впервые синтезированного фторидоцирконата состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Обсуждаются особенности строения кристаллогидратов составов  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  как генетически родственных соединений. Приведена сравнительная оценка их термической стабильности.*

*Ключевые слова:* фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, термический анализ.

**Crystal structure of  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and peculiarities of structure formation in genetically related crystal hydrates of compositions  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** K.A. GAIVORONSKAYA, N.A. DIDENKO, A.V. GERASIMENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The structure and thermal stability of a new synthesized fluoridozirconate of the composition  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was investigated. Peculiarities of the crystal hydrates structure of compositions  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as genetically related compounds were discussed. The comparative evaluation of its thermal stability was provided.*

*Key words:* fluoridozirconate, crystal structure, crystalline hydrate, thermal analysis.

Интерес к синтезу и исследованию строения комплексных фторидов циркония(IV) на протяжении многих лет обусловлен обнаружением в них ряда полезных функциональных свойств и возможностью их применения в качестве сегнетоэлектриков, суперионных проводников и огнеупорных материалов [4, 7, 12, 13]. Фторидоцирконаты с катионами одно- и двухвалентных металлов, синтезированные из растворов, нередко образуются в виде кристаллогидратов. Среди кристаллогидратов данного класса соединений наиболее полно исследованы гексагидраты общей формулы  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{M}^{\text{I}} - \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{M}^{\text{II}} - \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) [8, 11, 15, 18]. Соединения же с более низкими гидратными числами структурно изучены в меньшей степени. Ранее нами сообщалось о синтезе и комплексном (рентгеноструктурном, термогравиметрическом, ИК, КР и ЯМР спектроскопическом) исследовании фторидоцирконатов составов  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6, 17],  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [3] и  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2].

\*ГАЙВОРОНСКАЯ Ксения Анатольевна – младший научный сотрудник, ДИДЕНКО Нина Алексеевна – научный сотрудник, ГЕРАСИМЕНКО Андрей Владимирович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: kseniyag@ich.dvo.ru

Настоящая работа, являющаяся продолжением проводимых нами исследований условий синтеза, строения и термических свойств кристаллогидратов комплексных фторидов циркония с разными гидратными числами, посвящена изучению строения и термического поведения нового фторидоцирконата состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**), а также особенностям структурообразования в ряду генетически родственных соединений  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**II**),  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**III**),  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**IV**) и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**).

### Экспериментальная часть

**Синтез.** Соединение  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получено медленной кристаллизацией при комнатной температуре из водного раствора смеси солей  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.») с мольным отношением 2 : 1. Осадок в растворе образуется в виде тонких прозрачных иголок белого цвета, сросшихся в друзы. Результаты химического анализа для **I**: найдено (%) Mg 4,8,  $\text{NH}_4$  7,5, Zr 35,6, F 44,8,  $\text{H}_2\text{O}$  7,3; вычислено (%) Mg 4,74,  $\text{NH}_4$  7,12, Zr 35,97, F 45,06,  $\text{H}_2\text{O}$  7,12. Соединение  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , используемое для синтеза **I**, получено по методике, приведенной в работе [5].

**Рентгеноструктурный анализ.** Порошковые рентгенодифракционные данные для всех образцов получены при температуре 293(2) К на дифрактометре «STOE STADI P» в геометрии «на просвет» ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), Ge(111)-монохроматор) с использованием позиционно-чувствительного детектора. Сбор экспериментальных данных, рентгенофазовый анализ и индентирование рентгенограмм проведены с использованием программного комплекса WinXpov [22].

Структура **I** решена на основе порошковых рентгенодифракционных данных комбинацией методов тяжелого атома и *ab initio* в прямом пространстве (метод Монте-Карло, алгоритм параллельной закалки), реализованных в программных комплексах JANA2006 [19] и FOX [14]. Уточнение структуры методом Ритвельда (JANA2006) проведено с фиксированными тепловыми параметрами всех атомов. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в таблице. Полная структурная информация по исследованному соединению может быть получена из Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopold-shafen, Germany, по депозитарному номеру CSD-434626.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **I**

Параметр	Значение
Формула	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Молекулярная масса	506,8
Излучение	$\text{Cu K}\alpha_1$ ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )
Размеры образца, мм	$8 \times 0,05$
Пространственная группа	Pbam
a, b, c, $\text{ \AA}$	$a = 11,8422(1), b = 6,6924(1), c = 7,4906(1)$
$V (\text{ \AA}^3) / Z$	$593,65(1) / 2$
$D_{\text{выч}}$ ( $\text{г/см}^3$ )	2,8354
Диапазон $2\theta$ , град	5,0–90
$F(000)$	460
Число уточняемых параметров / GooF	65 / 2,00
$R_p / R_{wp}$	0,0341 / 0,0469
$R_{(\text{obs})} / wR_{(\text{obs})}$	0,0343 / 0,0469
Остаточная электронная плотность (min / max), $e / \text{ \AA}^3$	–0,49 / 0,66

**Термический анализ.** Дифференциальный термический анализ соединения **I** проводили в атмосфере воздуха на дериватографе Q-1000 MOM при скорости нагревания образца

5 град/мин. Навеска составляла 130 мг. В качестве эталона использовали прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура соединения **I** построена из полимерных анионных слоев состава  $\frac{2}{\infty} [\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  и катионов аммония, расположенных между слоями (рис. 1). Координационным полиэдром циркония является слегка искаженный додекаэдр Хорда (КЧ 8) [9] с атомами фтора в вершинах. Вдоль оси *c* Zr-полиэдры объединены по общим ребрам в бесконечные линейные цепи  $\frac{1}{\infty} [\text{ZrF}_6]^{2-}$ . Длины концевых и мостиковых связей Zr–F в структуре равны  $2,032(2) \times 2$ ,  $2,053(3) \times 2$  и  $2,175(3) \times 2$ ,  $2,229(3) \times 2$  Å соответственно, а межатомные расстояния Zr...Zr в цепи –  $3,736(2)$  и  $3,755(2)$  Å.

Атом Mg имеет октаэдрическое координационное окружение, сформированное четырьмя структурно эквивалентными атомами фтора из координации атомов циркония

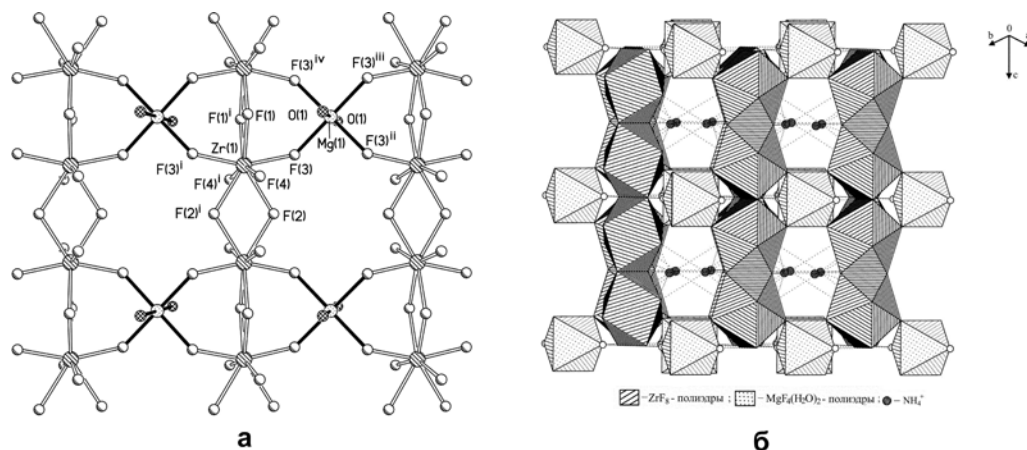


Рис. 1. Фрагмент магний-циркониевого слоя в структуре **I** (а), трехмерное изображение кристаллической структуры **I** (б)

двух соседних циркониевых цепей (длины связей Mg–F ( $\times 4$ ) равны  $1,980(3)$  Å) и двумя структурно эквивалентными атомами кислорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , занимающих аксиальные вершины октаэдра (расстояния Mg–O равны  $2,076(5)$  Å). В плоскости (1 0 0) цепи Zr-додекаэдров соединяются между собой Mg-октаэдрами, формируя практически плоские цирконий-магниевые слои, по своему строению схожие со слоями в **III**, по способу сочленения Zr- и Mg-полиэдров – с соединением **II**.

Нам не удалось локализовать атомы водорода в структуре **I**, но на основе межатомных расстояний O...F и N...F можно полагать, что молекулы воды и катионы аммония участвуют в образовании разных по длине водородных связей O–H...F и N–H...F, которые связывают цирконий-магниевые слои в каркас (рис. 1б). Так, молекулы  $\text{H}_2\text{O}(1)$  являются донорами двух асимметричных ( $2,837(8)$  и  $2,91(1)$  Å) H-связей с атомами F(1)<sup>i</sup> и F(1)<sup>ii</sup> соответственно. Катионы аммония  $\text{N}(1)\text{H}_4$  располагаются между цирконий-магниевыми слоями вблизи мостиковых и терминальных атомов фтора F(2) и F(4) соответственно, образуя с ними разные по длине H-связи – от  $2,711(7)$  до  $2,96(1)$  Å.

Термическое разложение кристаллогидрата **I** в температурном интервале  $20$ – $700$  °C протекает ступенчато и характеризуется рядом последовательных эндо- и экзотермических эффектов (рис. 2). Дегидратация протекает в одну стадию, начинается при  $120$  °C и происходит с максимальной скоростью при  $180$  °C.

Температурные характеристики процесса дегидратации **I** близки к температурным характеристикам для **II** [6], но в сравнении с **III** [3] они смещены в высокотемпературную

область. Убыль массы при 210 °С составила 7,3 %, что превышает теоретически рассчитанную величину, соответствующую удалению из соединения двух молекул воды ( $\Delta m_{\text{расч.}} = 7,12 \%$ ). По-видимому, процесс полной дегидратации соединения сопровождается началом разложения безводной фазы с удалением в качестве летучих продуктов  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ . По данным рентгенофазового анализа (РФА) продукт, полученный при 210 °С, не содержит фаз  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{MgZrF}_6$ . Его рентгенограмма по основным линиям имеет определенное сходство с рентгенограммой исходного соединения (рис. 3), за исключением ряда слабых линий, которые относятся к примесной фазе  $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  [1].

Анализируя экспериментальные данные методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и РФА, можно предположить, что температурный интервал 210–260 °С, характеризующийся постепенной убылью массы, вероятно, связан с образованием продуктов, в которых одной из фаз является фаза нестехиометрического состава общей формулы  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{12-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ). Следует отметить, что образование фаз нестехиометрического состава характерно и для  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ : в процессе его термоллиза при 210 °С и 240 °С образуются продукты составов  $(\text{NH}_4)_{1,86}\text{ZrF}_{5,86}$  и  $(\text{NH}_4)_{1,74}\text{ZrF}_{5,74}$  [1], а в результате термоллиза  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  при 200 °С в зависимости от скорости охлаждения продукта получают фазы состава  $\text{ZrF}_4 \cdot x\text{NH}_4\text{F}$  ( $1,7 \leq x \leq 2$ ) [16].

Таким образом, исходя из данных ТГ, продукт, полученный при полном обезвоживании соединения I при 210 °С, имеет валовой состав  $(\text{NH}_4)_{1,98}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,98}$ . Его рентгенограмма индицируется с параметрами моноклинной элементарной ячейки ( $a = 11,869(4)$ ,  $b = 6,644(2)$ ,  $c = 7,547(2)$  Å;  $\beta = 91,29(2)$  °;  $Z = 2$ ), которые близки параметрам ячейки исходного соединения. Можно полагать, что структура безводного соединения, так же как и соединения I, имеет полимерное строение.

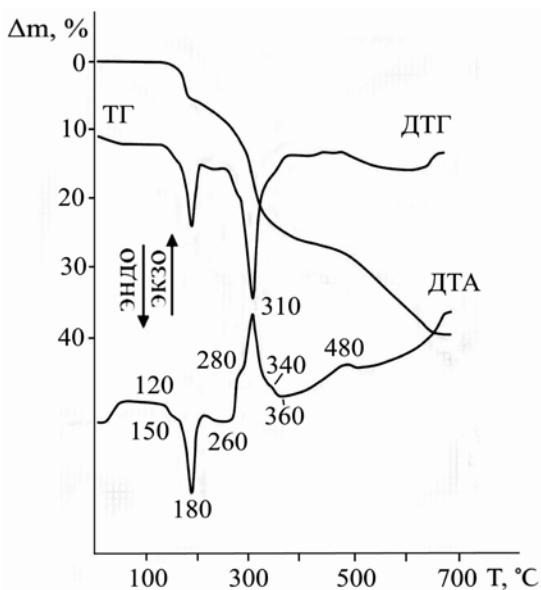


Рис. 2. Кривые нагревания соединения I

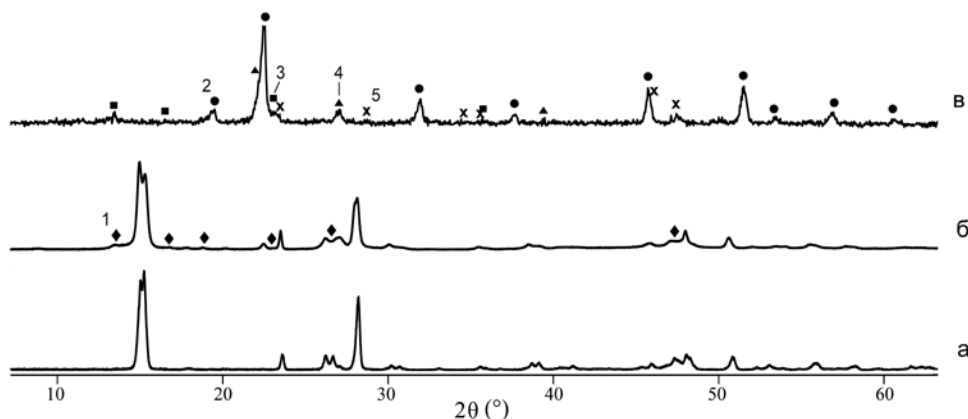


Рис. 3. Рентгенограммы соединения I при 20 °С (а) и продуктов его нагревания до температур 210 °С (б) и 380 °С (в) (1 –  $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ , 2 –  $\text{MgZrF}_6(\text{cub.})$ , 3 –  $\text{Zr}(\text{NH}_3)\text{F}_4(\text{triclin.})$ , 4 –  $\text{Zr}_7\text{O}_{8,79}\text{F}_{9,71}(\text{orthorhomb.})$ , 5 –  $\gamma\text{-ZrF}_4$ )

Термолиз **I** выше 260 °С связан с дальнейшим ступенчатым отщеплением  $\text{NH}_4\text{F}$ , он сопровождается более резкой потерей массы с максимальной скоростью при 280 и 310 °С (рис. 2). Исходя из потери веса при нагревании **I** до 280 °С (13,1 %), происходит отщепление 0,82 молекулы  $\text{NH}_4\text{F}$  из соединения (суммарно при удалении  $2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F}$   $\Delta m_{\text{расч.}} = 14,43\%$ ). Вероятно, при создании определенных условий отжига возможно получение монофазного продукта состава  $\text{NH}_4\text{MgZr}_2\text{F}_{11}$ , но в условиях эксперимента стадии перекрываются с дальнейшим отщеплением второй молекулы  $\text{NH}_4\text{F}$  (экзоэффект при 310 °С). Выделение летучих продуктов на данных стадиях разложения, вероятно, сопровождается перестройкой структуры с кристаллизацией новых фаз, поэтому экзоэффекты при 280 и 310 °С являются результирующими от наложения эндо- и экзоэффектов. Общая убыль массы при 360 °С составляет 25,4 %, что является результатом процесса разложения **I** и пирогидролита образующихся продуктов (суммарно при удалении  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{F}$   $\Delta m_{\text{расч.}} = 21,74\%$ ). Согласно РФА образец, нагретый до 380 °С, представляет собой смесь фаз  $\text{MgZrF}_6$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{NH}_3)\text{F}_4$ ,  $\text{Zr}_7\text{O}_{8,79}\text{F}_{9,71}$ . Скорость пирогидролита смеси продуктов заметно возрастает при температуре выше 480 °С. Продуктами разложения соединения **I** при 700 °С, по данным РФА, являются  $\text{ZrO}_2$  (монокл.) и  $\text{MgF}_2$  (тетрагон.). Общая потеря массы составляет 39,6 % ( $\Delta m_{\text{расч.}} = 39,13\%$ ).

Структурные исследования ряда соединений составов  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [17],  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  [3],  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_{1,73}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2,27\text{H}_2\text{O}$  [2] показали ряд общих закономерностей в строении соединений **I**, **III** и **IV** в сравнении со структурой  $\text{MgZrF}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Последнюю можно рассматривать как «исходную» структуру, в которой половина катионов магния замещаются на катионы  $\text{M}^+$  ( $\text{M}^+ - \text{Li}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+$ ).

Кристаллическая структура соединения **II** каркасная, в ней бесконечные слои состава  $\text{MgZrF}_6(\text{H}_2\text{O})_2$  связаны друг с другом мостиковыми атомами фтора; слои построены из

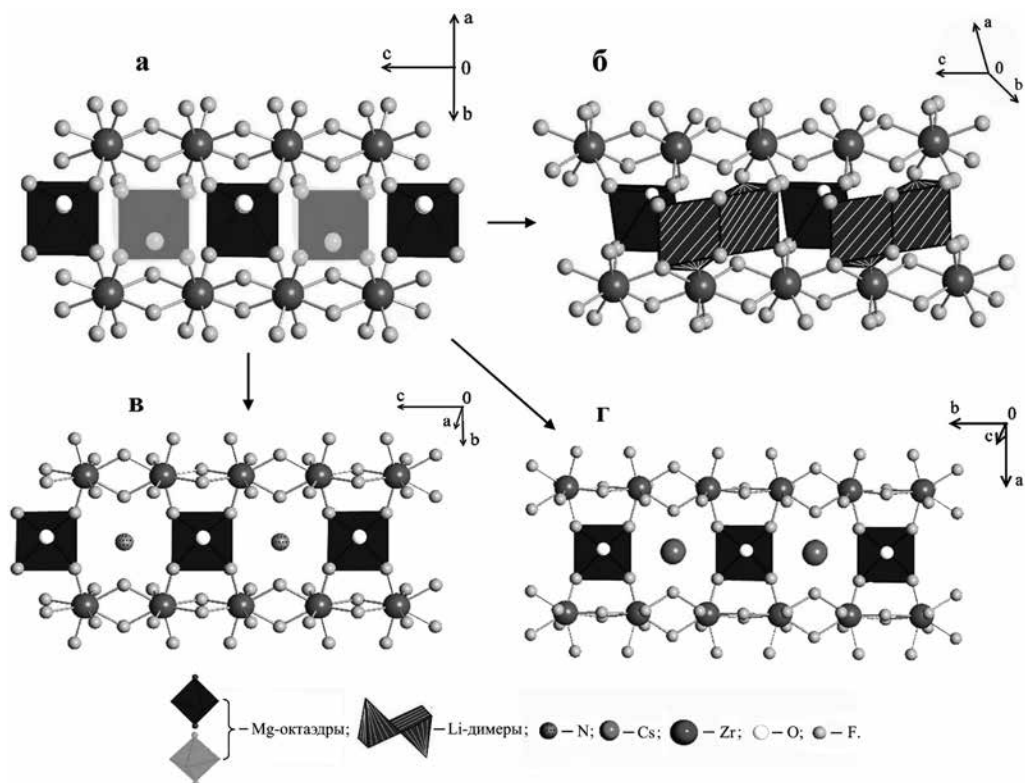


Рис. 4. Фрагменты Zr-Mg-слоев в структурах  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б),  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в),  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2,27\text{H}_2\text{O}$  (IV) (г)

цепей реберносвязанных Zr-додекаэдров, объединенных Mg-октаэдрами (рис. 4а).

Замена в соединении II части катионов магния на катионы лития приводит к формированию структуры III, в которой половина октаэдров магния (серые на рис. 4а) занята центросимметричными димерами  $\text{Li}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ . Li-димеры связывают цирконий-магние-вые слои в трехмерный каркас. Элементарная ячейка III может быть получена из II следующими преобразованиями:  $a \approx [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ ,  $b \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ ,  $c \approx [0 0 1]$ . С учетом трансформаций осей элементарной ячейки и преобразований координат базисных атомов можно отметить, что центр симметрии Li-димеров в структуре III практически совпадает с координатами центра замещенного Mg-октаэдра в структуре II (рис. 4б).

Замена в соединении II части катионов  $\text{Mg}^{2+}$  на два катиона  $\text{NH}_4^+$  приводит к образованию структуры I, в которой изолированные цирконий-магние-вые слои разделены слоями катионов аммония. Трансформацию элементарных ячеек при переходе от II к I можно записать следующим образом:  $a \approx [3/2 -\frac{1}{2} 0]$ ,  $b \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ ,  $c \approx [0 0 1]$ .

Катионы  $\text{NH}_4$  занимают позиции, близкие к позициям, в которых ранее находились молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  из координационного окружения  $\text{Mg}^{2+}$  (рис. 4 а, в).

Замена в соединении II половины катионов  $\text{Mg}^{2+}$  на катионы цезия приводит к образованию соединения IV, в котором изолированные слои  $\text{MgZrF}_6(\text{H}_2\text{O})_2$  разделены слоями катионов цезия и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Трансформация элементарной ячейки при переходе от II к IV записывается следующим образом:  $a \approx [1 -1 0]$ ,  $b \approx [0 0 1]$ ,  $c \approx [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] \times 2$ .

В этой структуре цезий, как и аммоний в соединении I, занимает позиции, близкие к позициям, которые в соединении II занимают молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4 а, в).

## Заключение

Таким образом, ряд соединений составов  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{1,73}(\text{H}_2\text{O})_{0,27}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можно рассматривать как генетически родственные соединения, в которых при изменении катионного состава остается практически неизменным общий фрагмент кристаллической постройки: полимерные слои состава  $\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . При переходе от  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  сохраняется каркасный структурный мотив, обусловленный близостью ионных радиусов катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (0,76 и 0,72 Å соответственно [20]) и гибкой структурной функцией  $\text{Li}^+$ , что позволяет ему замещать  $\text{Mg}^{2+}$  в различных структурах [10, 21].

Замена части катионов магния в соединении  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на катионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cs}^+$  и в соединениях  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_{1,73}\text{MgZr}_2\text{F}_{11,73} \cdot 2,27\text{H}_2\text{O}$  приводит к изменению структурного мотива от каркасного к слоистому. Изменение мотива обусловлено значительной разницей между ионными радиусами катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (1,48, 1,81 и 0,72 Å соответственно [20]).

Кроме того, катионный состав соединений влияет не только на их структурную организацию, но и на термическую устойчивость: температура дегидратации соединений уменьшается в ряду IV (240 °C) > I (180 °C)  $\approx$  II (175 °C) > III (150 °C).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А. Строение промежуточных продуктов термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  до  $\text{ZrO}_2$  по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124, вып. 3. С. 333–340. DOI: 10.21883/OS.2018.03.45654.263-17.
2. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А. Новый фторидоцирконат нестехиометрического состава  $\text{Cs}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_{1-x}\text{MgZr}_2\text{F}_{11+x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0,73$ ): структура и термические свойства // Журн. структурн. химии. 2018. Т. 59, № 3. С. 634–642.
3. Гайворонская К.А., Герасименко А.В., Диденко Н.А. и др.  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : синтез, рентгеноструктурное, термическое и MAS ЯМР исследование // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 226–233. DOI: 10.7868/S0044457X13020050.

4. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И. и др. Кристаллическая структура, фазовые переходы и динамика ионов в  $\text{Li}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  // Координац. химия. 1999. Т. 25, № 8. С. 604–610.
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 1971. 302 с.
6. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И. и др. Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов  $\text{MgZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=5, 2, 0$ ) // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1420–1427.
7. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Ткаченко И.А. и др. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия-аммония. I. Синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов  $\text{K}_2\text{-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$  ( $0 < x < 2$ ) // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 1. С. 15–28.
8. Левчишина Т.Ф., Давидович Р.Л., Власов Л.А. Комплексные фториды циркония и гафния со смешанными катионами // ВИНТИ. 1977. № 110377. С. 1–14.
9. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структурн. химии. 1972. Т. 13, № 2. С. 266–276.
10. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. Стабилизирующая роль лития в структурах слож-нооксидных соединений как инструмент кристаллохимического дизайна // Журн. структурн. химии. 2009. Т. 50. С. S85–S92.
11. Augustyniak-Jabłokow M.A., Krupska A. Plasticity of the isolated  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  Jahn–Teller complex in the crystal lattice of the ferroelastic  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 377, N 1/2. P. 137–142. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01120-5.
12. Bauer M.R., Pugmire D.L., Paulsen, B.L. et al. Aminoguanidinium hexafluorozirconate: a new ferroelectric // J. Appl. Cryst. 2001. Vol. 34, N 1. P. 47–54. DOI: 10.1107/S0021889800015508.
13. Ellingham P.E., Gordon P.G., Guy F. et al. Neutralizing Fluorozirconate and Fluorotitanate Treated Wools // Text. Res. J. 1983. Vol. 53, N 10. P. 577–583. DOI: 10.1177/004051758305301001.
14. Favre-Nicolin V., Černý R. FOX, “free objects for crystallography”: A modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35, N 6. P. 734–743. DOI: 10.1107/S0021889802015236.
15. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. III. Etude des ions complexes binucléaires  $[\text{ZrF}_4]^{3-}$  et  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  dans  $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  // Acta Cryst. 1973. Vol. B29. P. 1963–1967. DOI: 10.1107/S0567740873005844.
16. Gaudreau B. Recherches sur le fluorure de zirconium et quelques-uns de ses d’erives // Rew. Chim. Miner. 1965. Vol. 2, N 1. P. 1–52.
17. Gerasimenko A.V., Gaivoronskaya K.A., Slobodyuk A.B. et al. Magnesium Hexafluoridozirconates  $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{MgZrF}_6$ : Structures, Phase Transitions, and Internal Mobility of Water Molecules // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643, N 22. P. 1785–1792. DOI: 10.1002/zaac.201700166.
18. Oudahmane A., Mnaouer N., El-Ghozzi M. et al. Dipotassium hexafluoroaquanickel(II) bis[hexafluoridozirconate(IV)] // Acta Cryst. International Union of Crystallography. 2011. Vol. E67, N 1. P. i6–i7. DOI: 10.1107/S160053681005350X.
19. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Zeitschrift für Krist. 2014. Vol. 229, N 5. P. 345–352. DOI: 10.1515/zkri-2014-1737.
20. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides bond strength–bond length relationships, and plots of (1) radii vs volume, (2) radii vs coordination partial occupancy of cation sites, coval // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
21. Wang Z., Zhang M., Pan Sh. et al.  $\text{Li}(0.8)\text{Mg}(2.1)\text{B}_2\text{O}_5\text{F}$ : the first borate fluoride with magnesium-oxygen-fluorine octahedral chains // Dalton Trans. 2014. Vol. 43, N 7. P. 2828–2834. DOI: 10.1039/c3dt52592a.
22. WinXPOW, Version 2.23, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, 2008.