

02

## Изучение колебательных спектров и термического поведения кристаллогидратов $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

© Н.А. Диденко, Е.И. Войт<sup>¶</sup>Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия<sup>¶</sup>e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 13.05.2025 г.

В окончательной редакции 26.02.2026 г.

Принята к публикации 13.03.2026 г.

Методами колебательной спектроскопии, термического и рентгенофазового анализа исследованы строение и термическое поведение изоструктурных кристаллогидратов цезия и рубидия состава  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Получены, систематизированы и проанализированы экспериментальные ИК- и КР-спектры кристаллогидратов  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и продуктов их термической дегидратации. На основании результатов квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в экспериментальных спектрах. Рассмотрены особенности строения обсуждаемых соединений и выявлены различия в организации кристаллических структур.

**Ключевые слова:** комплексные фториды циркония, кристаллогидраты фторидоцирконатов рубидия и цезия, колебательная спектроскопия.

DOI: 10.61011/OS.2026.03.62771.8161-25

### Введение

Рубидий и цезий (наряду с калием) являются *s*-элементами подгруппы калия. По ионному радиусу катион  $\text{Cs}^+$  ( $r = 1.88 \text{ \AA}$ , координационное число (КЧ) 12) ближе всего к иону  $\text{Rb}^+$  ( $r = 1.72$ , КЧ 12) [1], и этим определяется изоморфизм некоторых соединений цезия и рубидия. Так, в семействе гексафторидоцирконатов с общей формулой  $\text{M}_2\text{ZrF}_6$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$ ) гексасоли  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  изоструктурны друг другу [2]. При этом гексафторидоцирконаты рубидия и цезия по строению и свойствам отличаются как от аналогичного соединения с калием ( $r = 1.64 \text{ \AA}$ , КЧ 12), так и с катионом аммония ( $r = 1.43 \text{ \AA}$ ). В отличие от кристаллических структур  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  [3,4] и  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  [5,6], имеющих полимерное цепочечное строение, структуры  $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$  [2] содержат изолированные октаэдрические комплексные анионы  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ .

В синтезах фторидоцирконатов из водных фторидных растворов при определенных условиях, в случае недостатка атомов фтора для насыщения координационной емкости циркония ( $\text{F}/\text{Zr} < 6$ ), молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  вступают во взаимодействие с центральным атомом с образованием разнолигандных аквафторидных комплексных соединений. Благодаря своему малому размеру, способности образовывать разнонаправленные водородные связи как в качестве донора, так и в качестве акцептора водородных связей молекулы воды играют важную роль в структурной упаковке кристаллических гидратов.

В известных структурах аквафторидоцирконатов, таких как  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [7],  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [8],  $\text{MZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+$ ) [9–11],  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  [6],

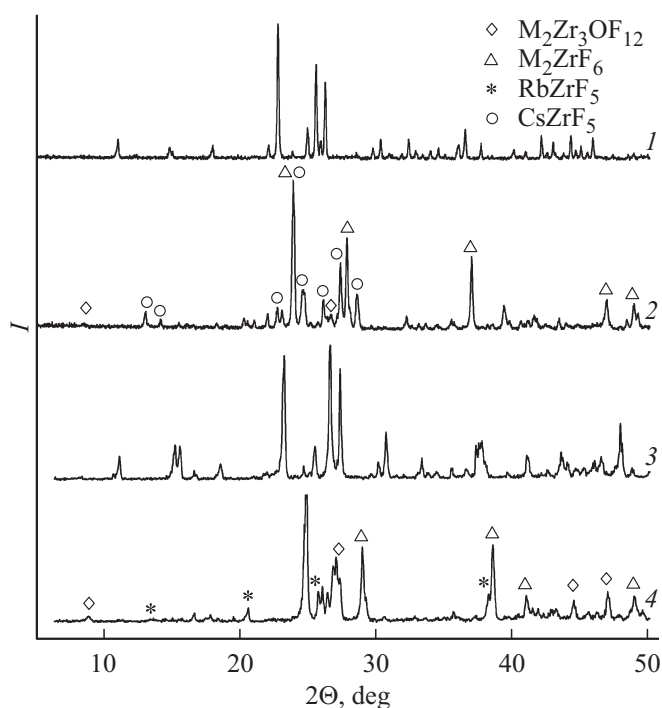
$\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [12],  $\text{Rb}_{9-x}(\text{NH}_4)_x\text{Zr}_6\text{F}_{33} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [13], вовлечение в координационную сферу атома Zr нейтральных молекулярных лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  происходит при отношениях  $\text{F}/\text{Zr} = 4–5.5$ .

При взаимодействии  $\text{RbF}(\text{CsF})$  и  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{ZrF}_6$  в водном растворе ранее были синтезированы кристаллогидраты состава  $\text{Rb}(\text{Cs})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{F}/\text{Zr} = 5.25$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr} = 0.75$ ,  $\text{F} + \text{H}_2\text{O}/\text{Zr} = 6$ ). Также был получен аналогичный по составу фторидогафнат рубидия  $\text{Rb}_5\text{Hf}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Приведены рентгенографические параметры полученных соединений [14]. При этом определена лишь кристаллическая структура  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — одного из представителей изотипного ряда [12].

К структурным особенностям рассматриваемых соединений  $\text{Rb}(\text{Cs})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  относится объединение Zr-многогранников в тетрамерный цепочечный комплексный анион  $\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})-\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})-\text{ZrF}_6(\text{H}_2\text{O})$ , содержащий три разных по составу типа полиэдров циркония с различными конфигурациями и разными КЧ Zr 7, 8. Кристаллогидраты состава  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  характерны только для рубидия и цезия и не образуются с другими одновалентными катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

Отметим, что данных колебательной спектроскопии для тригидратов не представлено ни в одном из известных справочников, атласов и баз данных неорганических соединений.

Опубликованные к настоящему моменту отдельные ИК-спектры  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) приводятся без подробного описания [14,15]. Это не дает цельного представления о закономерностях структурной организации как изучаемых соединений, так и других



**Рис. 1.** Рентгенограммы соединений  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3) и соответствующих им продуктов нагревания до  $330^\circ\text{C}$  (2),  $350^\circ\text{C}$  (4).

фторидоцирконатов, содержащих подобные тетрамерные фрагменты. Необходимо отметить, что приведенные в атласе [16] ИК-спектры и рентгенометрические данные для соединений  $\text{RbZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  соответствуют соединениям  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

С целью уточнения, дополнения, систематизации и обобщения данных о строении, термической стабильности кристаллогидратов фторидоцирконатов рубидия и цезия состава  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в настоящей работе проведено их комплексное исследование методами колебательной (ИК, КР) спектроскопии и термического анализа. Интерпретация спектров проведена на основе квантово-химических расчетов.

## Экспериментальная часть

Синтез соединений  $\text{Rb}(\text{Cs})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проведен из реакционной смеси  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и MF (при мольном отношении 1:1) в водном растворе фтористоводородной кислоты. 5.34 g цирконила азотнокислого 2-водного (чда  $\geq 99\%$ , 0.02 mol) растворено в смеси 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  и 4 ml 40% HF (осч 99.99%) при комнатной температуре. В полученный раствор добавлен водный раствор фторида рубидия 2.09 g (0.02 mol) или фторида цезия 3.04 g (0.02 mol) в 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (в присутствии нескольких капель разбавленной кислоты HF). В течение нескольких часов из таких систем выпадают кристаллические осадки состава  $\text{Rb}(\text{Cs})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Однофазность полученных соединений была подтверждена методом

РФА (рис. 1). Рентгенограммы синтезированных кристаллогидратов  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (карта PDF-2 №01-077-0841(C)) и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  сходны (рис. 1, кривые 1, 3). Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с близкими параметрами элементарной ячейки [14].

Рентгендифракционные данные для синтезированных соединений получены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Для получения информации о составе продуктов использован банк порошковых данных PDF-2.

Нагревание синтезированных соединений  $\text{Rb}(\text{Cs})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проведено на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 deg/min. Навески образцов составляли 331 и 241 mg соответственно для солей Cs и Rb. В качестве эталона использован  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ИК-спектры зарегистрированы в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре с использованием прибора IR-Affinity на окне KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. Регистрация КР-спектров исследуемых соединений проведена на спектрометре RFS100/S (лазер Nd:YAG,  $\lambda = 1064\text{ nm}$ ) с разрешением  $4\text{ cm}^{-1}$ .

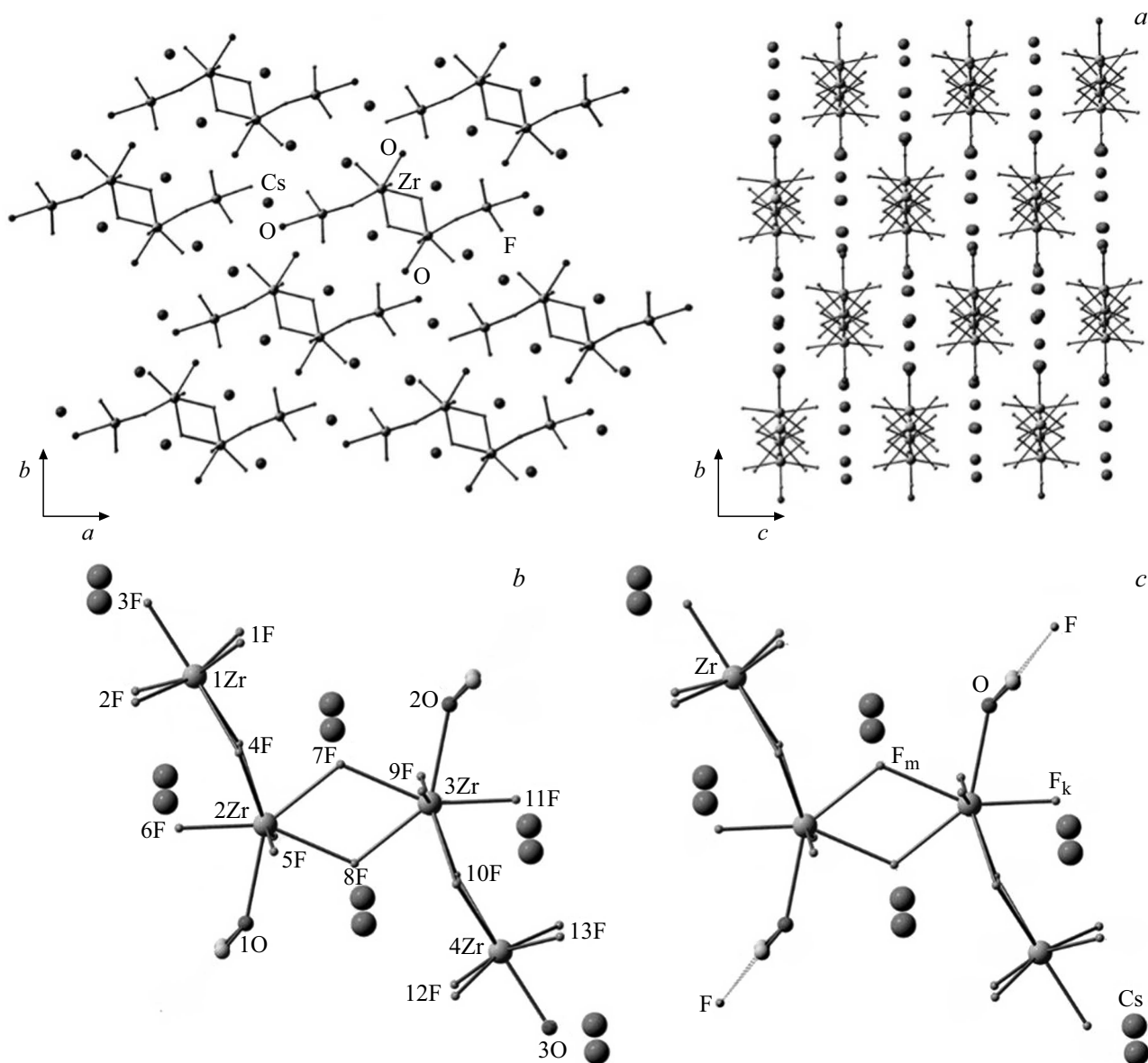
Для отнесения полос в спектрах ряда исследуемых кристаллогидратов цезия и рубидия ( $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) были проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [17]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3lyp. Для атомов Zr(IV) и Cs использован базисный набор LANL2dz с остовным потенциалом и набор базисных функций 631-G(dp) для атомов F, O, H. Выбор модельных кластеров проведен с учетом известных структурных данных. Расчет равновесной геометрии и частот нормальных колебаний выполнен в гармоническом приближении. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

## Результаты и их обсуждение

### Кристаллическая структура, термический анализ

$\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . По данным РФА соединение  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  изоструктурно Cs-аналогу моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ). Параметры элементарной ячейки равны соответственно для  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 15.088(9)$ ,  $b = 12.614(8)$ ,  $c = 6.798(2)\text{ \AA}$ ,  $\gamma = 108.08(5)^\circ$  [12] и для  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 14.82$ ,  $b = 12.06$ ,  $c = 6.47\text{ \AA}$ ,  $\gamma = 106.6^\circ$  [14].

Кристаллическая структура  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  построена из катионов  $\text{Cs}^+$  и тетрамерных анионов  $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ . В тетрадерных фрагментах

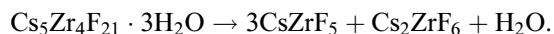


**Рис. 2.** Проекция кристаллической структуры  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в плоскостях  $ab$  и  $bc$  (а). Комплексный анион  $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$  в структуре (б) и модельный анион  $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  ( $C_{2h}$ ) (с) в катионном окружении.

$\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})-\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})-\text{ZrF}_6(\text{H}_2\text{O})$  полиэдры Zr (КЧ 7 и 8) соединены общими ребрами F-F. Одновременное существование в тетрамере двух разных по составу Zr-полиэдров с КЧ 7 дает возможность для сравнительной оценки их искажений, характеризующихся разбросом расстояний Zr-F, Zr-O и валентных углов. КЧ катионов  $\text{Cs}^+$  равно 12. В интервале  $4 \text{ \AA}$  катионы  $\text{Cs}(1)^+$  окружены восемью атомами F и четырьмя атомами O, катионы  $\text{Cs}(2)^+$  — одиннадцатью атомами F и одним атомом O, а катионы  $\text{Cs}(3)^+$ ,  $\text{Cs}(4)^+$  и  $\text{Cs}(5)^+$  — двенадцатью атомами F. Проекция структуры  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  приведены на рис. 2, а.

Термическая дегидратация  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  начинается при  $95^\circ\text{C}$  и протекает в одну стадию с максимальной скоростью при  $130^\circ\text{C}$  (рис. 3, а). Убыль массы

при  $200^\circ\text{C}$  составляет 3,7% (при отщеплении трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$   $\Delta m_{\text{расч}} = 3,64\%$ ). Согласно данным РФА, ИК- и КР-спектроскопии, в результате дегидратации  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образуется смесь двух фаз  $\text{CsZrF}_5$  (карта № 00-011-0082(N)) и  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$  (карта № 01-074-0173(C)), что описывается общей реакцией



Вероятно, ослабление катион-анионных взаимодействий и нарастание динамических процессов в обеих подрешетках структуры  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с повышением температуры приводят к одновременно протекающим реакциям дегидратации и диспропорционирования по фтору и катиону. В результате образуются два термически более устойчивых соединения  $\text{CsZrF}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$ .

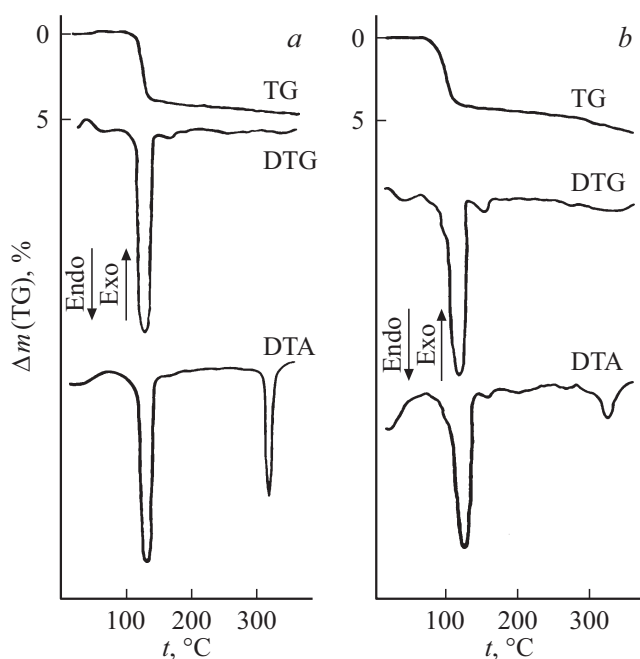


Рис. 3. Термоаналитические кривые  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a) и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (b).

При дальнейшем нагревании  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  выше  $200^\circ\text{C}$  на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) фиксируется узкий интенсивный эндотермический эффект при  $320^\circ\text{C}$ , отвечающий обратимому фазовому превращению (ФП)  $\text{CsZrF}_5$ , что согласуется с данными [18]. Убыль массы немного увеличивается в интервале температур ФП и составляет 4.5% при  $330^\circ\text{C}$ , что связано с началом прирогидролиза  $\text{CsZrF}_5$  влагой воздуха и образованием, согласно данным колебательной спектроскопии, примесной фазы оксофторидоцирконата  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  (см. далее). Продукт нагревания ( $T = 330^\circ\text{C}$ ) состоит по данным РФА преимущественно из смеси фаз  $\text{CsZrF}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$  (рис. 1, кривая 2).

$\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Дегидратация  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  начинается при  $100^\circ\text{C}$  и протекает в одну стадию с максимальной скоростью при  $135^\circ\text{C}$ . Убыль массы при  $200^\circ\text{C}$  составляет 4.4% (при отщеплении трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$   $\Delta m_{\text{расч}} = 4.34\%$ ).

Соединение  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при дегидратации по данным РФА также распадается на смесь фаз  $\text{RbZrF}_5$  (карта № 00-034-0549(Q)) и  $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6$  (карта № 01-074-0172(C)). При нагревании образца выше  $230^\circ\text{C}$  начинается постепенная убыль массы, связанная с частичным прирогидролизом  $\text{RbZrF}_5$  влагой из воздуха с образованием фазы  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [19], изоструктурной соединениям  $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  ( $M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$ ) [20]. Эндотермический эффект, отвечающий ФП  $\alpha \leftrightarrow \beta$   $\text{RbZrF}_5$ , фиксируется при  $330^\circ\text{C}$ . Убыль массы при  $350^\circ\text{C}$  составляет 5.8% (рис. 3, b). Рентгенограмма продукта нагревания до  $350^\circ\text{C}$  приведена на рис. 1, кривая 4.

Необходимо отметить, что по данным РФА образующиеся соли рубидия и цезия  $\text{MZrF}_5$ , полученные при разложении  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , оказываются не изоструктурными между собой. Соединение  $\text{RbZrF}_5$  является триклинной модификацией (пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 6$ ), изоструктурной К-аналогу со слоистой структурой [21]. В этой работе приведены также уточненные параметры элементарной ячейки для  $\text{RbZrF}_5$ , которые отличаются от данных карты №00-034-0549(Q) и публикации [22]. Для низкотемпературной фазы  $\text{CsZrF}_5$  известны только межплоскостные расстояния без указания кристаллографических характеристик [23]. При сравнении видно определенное сходство рентгенограмм пентафторидоцирконата цезия и  $\text{TlZrF}_5$  ( $\text{Tl}^+$ ,  $r = 1.70 \text{ \AA}$ , КЧ 12). Соединение  $\text{TlZrF}_5$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ) [24] и имеет строение анионного слоя, отличное от такового в структурах  $\text{KZrF}_5$ ,  $\text{RbZrF}_5$ .

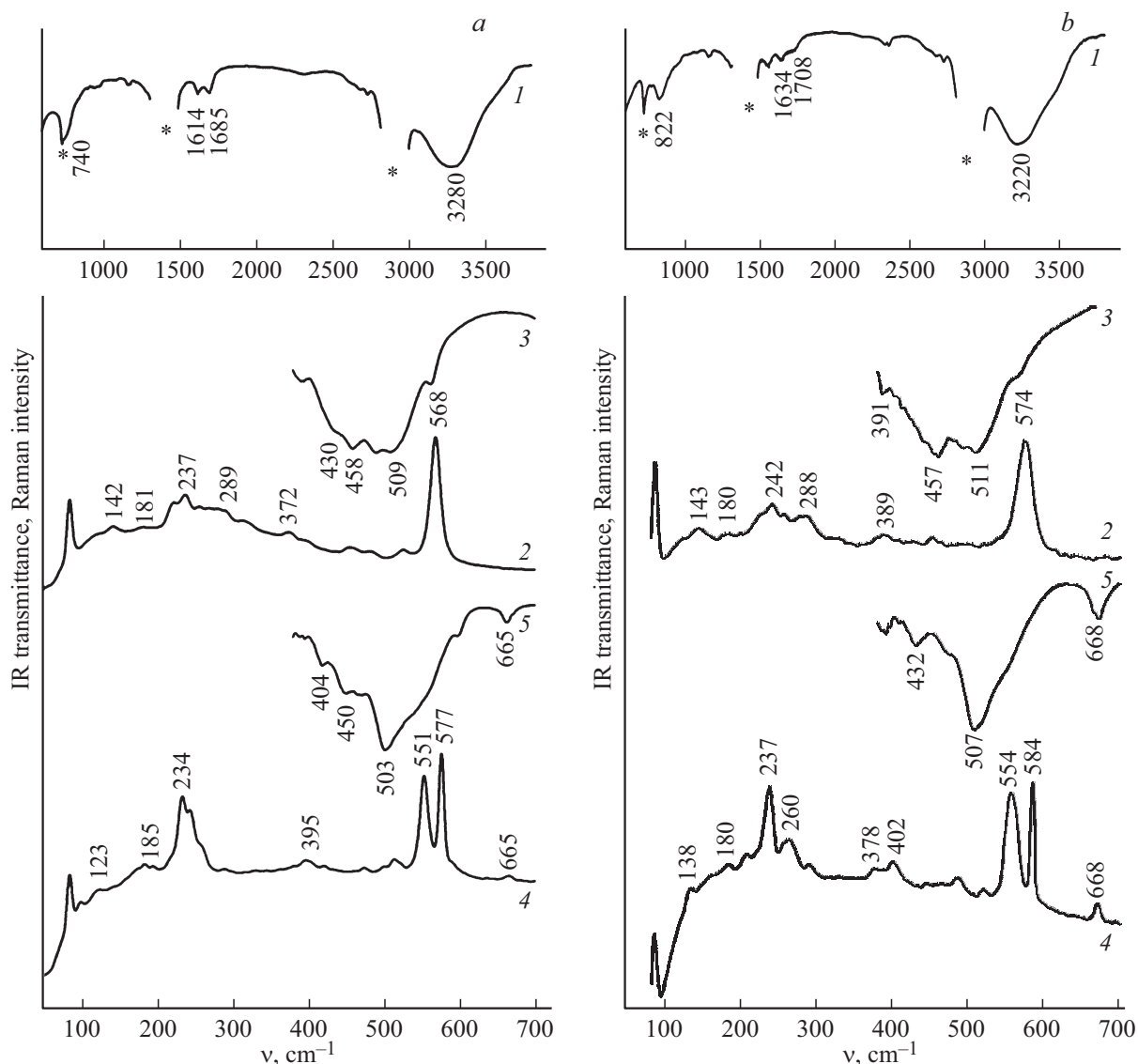
Таким образом, по данным термического анализа и РФА изоструктурные кристаллогидраты  $\text{Cs}(\text{Rb})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеют близкие температуры дегидратации, одинаковый состав фаз их термического разложения при обезвоживании (смесь  $\text{M}_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{MZrF}_5$ ) и одинаковый характер термического разложения фазы  $\text{MZrF}_5$  при взаимодействии с парами воды воздуха с образованием оксофторидоцирконата  $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ . При этом склонность к прирогидролизу у пентафторидоцирконата рубидия выражена сильнее, чем у соответствующей фазы с катионом цезия. Наличие в составе продукта прокаливании  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 330^\circ\text{C}$ ) оксофторидоцирконата  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  установлено впервые.

### Колебательная спектроскопия $\text{Cs}(\text{Rb})_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Колебательные спектры тригидратов  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ) и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  подобны (рис. 4), что подтверждает изоструктурность исследуемых соединений.

В ИК-спектре  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний молекул воды видна широкая валентная полоса  $\nu\text{OH}$  с максимумом  $\sim 3280 \text{ cm}^{-1}$ , составная деформационная полоса  $\delta\text{H}_2\text{O}$  с максимумами  $\sim 1685$  и  $1614 \text{ cm}^{-1}$ , а также проявляется полоса либраций  $\delta_{\text{lib}}\text{H}_2\text{O} \sim 740 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, a, кривая 1). Аналогичные полосы в спектре  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  лежат при 3220, 1708, 1634,  $822 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, b, кривая 1). Дополнительный максимум с частотой при  $1549 \text{ cm}^{-1}$  в спектре  $\text{Rb}$ -тригидрата следует отнести к молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$  в виде включений (захват маточного раствора во время образования кристаллов [25]). Интенсивность этой полосы возрастает в спектрах более крупных кристаллов  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Такая же полоса присутствует в ИК-спектре  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , приведённом в работах [15,16].

Таким образом, положение ИК-полос колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  свидетельствует об образовании в структуре  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  более прочных Н-связей,



**Рис. 4.** ИК- (1, 3, 5) и КР- (2, 4) спектры соединений  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (b) и продуктов их термического разложения.

чем в  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В кристаллической решетке  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , входящие в состав полиэдров  $[\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})]$ , участвуют в образовании двух Н-связей (с расстояниями  $\text{O} \cdots \text{F}$  2.62 и 2.67 Å) с формированием слоев анионов. А более длинные Н-связи  $\text{OH} \cdots \text{F}$  2.82 Å реализуются между атомами кислорода и концевыми атомами фтора соседних анионных слоев.

Для отнесения полос анионной подрешетки в экспериментальных спектрах  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ), расположенных по частоте ниже  $600 \text{ cm}^{-1}$ , были проведены квантово-химические расчеты.

Несмотря на то, что кристаллическая структура  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образована комплексными анионами  $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ , которые можно считать „естественным“ объектом для моделирования, в настоящей работе при расчете колебательных частот был вы-

бран centrosymmetric tetrameric anion of the composition  $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  (рис. 2, b, c). При таком выборе кластер обладает точечной симметрией  $C_{2h}$ , и замена одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  атомом F приводит к незначительным отличиям полученных расчетных данных в сравнении со структурными (табл. 1). Повышение локальной симметрии аниона дает возможность сократить время расчетов, упростить, унифицировать и наглядно представить отнесения полос, в которых каждая из мод симметризована (табл. 2).

Первоначально была найдена оптимальная геометрия кластера  $[\text{Cs}_{12}\text{Zr}_4\text{F}_{24}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$  ( $C_{2h}$ ) при замороженных в кристаллографических позициях внешнесферных катионах  $\text{Cs}^+$  и двух „внешних“ атомов F (рис. 2, c). Оптимизированные геометрические параметры тетраэдрного фрагмента состава  $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]$  в окружении катионов удовлетворительно согласуются со структурными

**Таблица 1.** Геометрические параметры анионов в структуре  $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$  и в равновесной геометрии модельного кластера  $[Cs_{12}Zr_4F_{24}(H_2O)_2]^{4+}$  ( $C_{2h}$ )

Структурные данные $[Zr_4F_{21}(H_2O)_3]^{5-}$		Расчетные данные $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$ ( $C_{2h}$ )
Расстояния	Zr-F, Å	Zr-F, Å
Zr1-Zr2, Zr3-Zr4	3.668 (1), 3.601(1)	3.791
Zr2-Zr3	3.662(1)	3.790
Zr1-F4, Zr4-F10	2.150(5), 2.093(5)	2.280
Zr1-F3	2.043(8)	2.007
Zr2-F7, Zr3-F8	2.118(0), 2.107(9)	2.222
Zr3-F7, Zr2-F8	2.255(9), 2.243(9)	2.240
Zr2-F5, Zr3-F9	1.993(5), 1.999(5)	2.078
Zr2-F6, Zr3-F11	1.970(9), 1.982(9)	1.984
Zr2-F4, Zr3-F10	2.212(4), 2.227(9)	2.212
Zr2-O1, Zr3-O2	2.332(9), 2.270(9)	2.301
Zr4-O3	2.316(9)	–
Zr1-F2, Zr4-F13	2.053(6), 1.992(7)	2.024
Zr1-F1, Zr4-F12	2.019(6), 2.033(6)	2.075
Углы	$\omega, ^\circ$	$\omega, ^\circ$
F1-Zr1-F2, F12-Zr4-F13	94.5(4), 91.9(3)	89.939
F1-Zr1-F4, F10-Zr4-F12	75.8(3), 77.9(3)	74.116
F2-Zr1-F4, F10-Zr4-F13	75.6(3), 78.7(2)	76.675
F4-Zr2-F5, F9-Zr3-F10	139.0(4), 137.8(3)	136.445
F4-Zr2-F6, F10-Zr3-F11	77.1(3), 75.3(3)	78.047
F4-Zr2-F8, F7-Zr3-F10	127.6(4), 128.6(3)	122.814
F5-Zr2-F6, F9-Zr3-F11	92.8(3), 95.2(3)	94.797
F5-Zr2-F8, F7-Zr3-F9	78.9(3), 77.9(4)	80.139
F6-Zr2-F7, F8-Zr3-F11	145.3(3), 144.2(3)	143.680
F6-Zr2-O1, F11-Zr3-O2	77.4(5), 76.7(4)	76.459
F6-Zr2-F8, F7-Zr3-F11	149.1(4), 149.8(3)	153.947
F5-Zr2-F7, F8-Zr3-F9	97.1(3), 94.4(3)	93.570
F5-Zr2-O1, F9-Zr3-O2	74.2(4), 76.6(5)	78.859
F4-Zr2-O1, F10-Zr3-O2	138.6(5), 136.9(4)	136.852
F3-Zr1-F4, F10-Zr4-O3	146.8(4), 145.7(5)	148.604
F1-Zr1-F3, F12-Zr4-O3	80.0(3), 77.8(4)	84.609
F2-Zr1-F3, F13-Zr4-O3	84.0(3), 78.2(4)	80.686
F8-Zr2-O1, F7-Zr3-O2	71.7(4), 73.1(4)	74.825
F4-Zr2-F7, F8-Zr3-F10	73.5(3), 74.4(3)	72.898
F5-Zr2-F7, F8-Zr3-F9	97.1(3), 94.4(3)	93.722
F7-Zr2-F8, F7-Zr3-F8	65.5(3), 65.8(4)	63.710
F7-Zr2-O1, F8-Zr3-O2	138.9(4), 137.2(4)	138.535
Zr2-Zr3-Zr4	108.452	107.984

данными (табл. 1). В равновесной геометрии рассчитаны колебательные частоты тетрамерной группировки  $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$  (табл. 2).

Исходя из полученных данных колебательный спектр тетрамерного аниона  $[Zr_4F_{22}(H_2O)_2]^{6-}$  ( $C_{2h}$ ) без учета колебаний протонов описывается неприводимым представлением

$$\Gamma_{C_{2h}} = 23A_g(KP) + 22B_u(ИК) + 17A_u(ИК) + 16B_g(KP).$$

Рассчитанные частоты колебаний сгруппированы по преобладающему вкладу в каждое колебание (табл. 2). Видно, что близкие по значению частоты представляют собой набор (группу) возможных симметричных и асим-

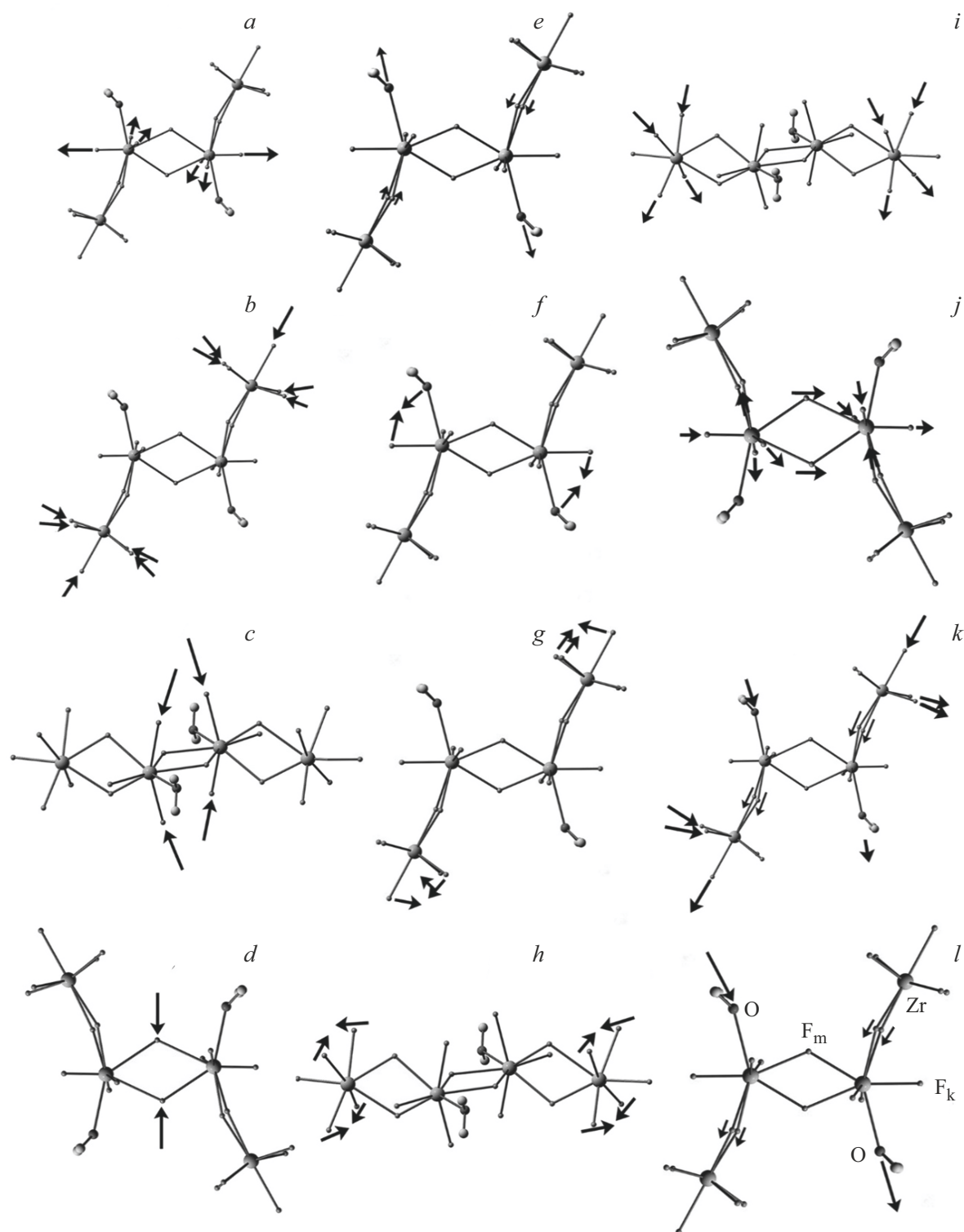
метричных комбинаций характеристических колебаний Zr-полиэдров. Изображения основных наиболее активных ИК-, КР-колебаний представлены на рис. 5.

По результатам расчета в КР-спектре модельного тетрамера наиболее интенсивны симметричные ( $A_g$ ) комбинации колебаний. В экспериментальном КР-спектре  $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$  наиболее интенсивный и уширенный пик  $\sim 568 \text{ cm}^{-1}$  можно отнести к полносимметричным растяжениям связей Zr-F полиэдров с разными КЧ Zr 8 и 7 (рассчитанные частоты 581 и 577  $\text{cm}^{-1}$  симметрии  $A_g$ , рис. 5, *a, b*), наибольший вклад в это колебание вносят растяжения концевых связей (обозначение  $\nu_s ZrF_k$ ). Здесь важно отметить, что в структуре  $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$

**Таблица 2.** Экспериментальное положение полос в спектрах  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и рассчитанные частоты колебаний аниона  $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  в кластере  $[\text{Cs}_{12}\text{Zr}_4\text{F}_{24}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$  и отнесение

Экспериментальный спектр				Расчет		Отнесение*
$\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$		
ИК	КР	ИК	КР	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Симметрия $C_{2h}$	
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$						
565 ср	568 с	571	574	581, 562	Ag, Bu	$\nu_s \text{ZrF}_k$ (КЧ 8) ax
				581, 577	Bu, Ag	$\nu_s \text{ZrF}_k$ (КЧ 7) ax, eq
509 с	525 сл	511 с	538	529, 528	Au, Bg	$\nu_{as} \text{ZrF}_k$ (КЧ 7) eq
				506, 505	Bu, Ag	$\nu_{as} \text{ZrF}_k$ (КЧ 7) ax, eq
490 ср пл	484 сл	493 ср пл	502–490 сл	488, 485	Bu, Ag	$\nu_s \text{ZrF}_k\text{-F}_m$ (КЧ 8)
				480, 460	Au, Bg	$\nu_{as} \text{ZrF}_k$ (КЧ 8) (eq)
458 с	455 ср	460 с 453 сл	461 457 ср	466	Ag	$\delta \text{Zr}(\text{F}_m+\text{F}_m)$ (КЧ 8)
				443, 440	Bu, Ag	$\delta \text{Zr}(\text{F}_m+\text{F}_m)$ (КЧ 7–8)
				458, 451	Bu, Ag	$\nu_{as} \text{ZrF}_k$ (КЧ 7) ax,eq
				429, 429	Au, Bg	$\nu_s \text{Zr}(\text{F}_k-\text{F}_k)$ (eq, КЧ 7)
430 ш ср	400		406	420, 416	Bu, Ag	$\nu_{as} \text{Zr}(\text{O}-2\text{F}_m)$ (КЧ 8)
392 сл	372 ш сл	386 сл	387 ш сл	373, 370	Bu, Ag	$\nu_{as} \text{Zr}(2\text{F}_m+\text{O})$ (КЧ 7–8)
				355	Bu	$\nu_{as} \text{Zr}2\text{F}_m$ (КЧ 8–8)
			344 сл	370, 370	Au, Bg	$\nu_{as} \text{Zr}(\text{F}_m-\text{F}_m)$ (КЧ 7–8)
				340	Ag	
			330 сл	320, 321	Au, Bg	$\delta // \text{Zr}2\text{F}_m$ (КЧ 7–8)
				341	Bu	$\delta // \text{Zr}2\text{F}_m$ (КЧ 8)
	315 сл		320 сл	320, 315	Ag, Bu	$\delta // \text{ZrOF}_k$ (КЧ 8)
	289 ш ср		288 ш ср	300, 280	Au, Bg	$\omega \text{ZrF}_k\text{O}$ (КЧ 8)
				293, 279	Ag, Bu	$\delta_{sc} \text{ZrF}_k\text{O}$ (КЧ 8)
				278, 277	Au, Bg	twZrF <sub>m</sub> (КЧ 7–8)
				268	Bg	twZrF <sub>m</sub> F (КЧ 8)
	280 пл			276, 275	Bu, Ag	$\omega \text{ZrF}_k$ (КЧ 7, 8) ax, eq
	268 сл			277, 276	Ag, Bu	$\omega \text{ZrF}_k$ (КЧ 7, 8) ax, eq
	256 сл		256 сл	258, 255	Bu, Ag	$\omega \text{ZrF}_k$ (КЧ 7) ax, eq
				245, 243	Bg, Au	$\omega \text{ZrF}_k$ (КЧ 7) ax
				235, 228	Bg, Au	$\delta \perp \text{ZrOF}_k$
	237 с		242 с	232, 230	Bu, Ag	$\delta_{sc} \text{ZrF}_k$ (КЧ 7)
	223 ср		225 сл	226, 221	Ag, Bu	$\gamma \text{ZrF}_k$ (КЧ 8)
				209–20	4Ag, 5Bu 6Bg, 8Au	$\rho$ , tw, решеточные
	181, 142		183, 143	193, 142	Ag, Ag	$\nu \text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})-\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})$ $\nu \text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})-\text{ZrF}_7$

*Примечание:* Относительные интенсивности: с — сильный, ср — средний, сл — слабый, ш — широкий. \* $\nu$  — валентные,  $\delta$  — деформационные;  $\delta_{sc}$  — ножничные,  $\omega$  — веерные,  $\gamma$  — зонтичные, tw — твист,  $\rho$  — маятниковые. //,  $\perp$  — вдоль и поперек плоскости симметрии тетрамера.



**Рис. 5.** Рассчитанные интенсивные КР- (581 (a), 577 (b), 480 (c), 466 (d), 416 (e), 293 (f), 275 (g), 230 (h)  $\text{cm}^{-1}$ ) и ИК- (529 (i), 488 (j), 458 (k), 420 (l)  $\text{cm}^{-1}$ ) колебания аниона  $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  ( $C_{2h}$ ).

в полиэдрах  $[\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})]$  определены самые короткие концевые связи  $\text{Zr-F}_k$  (1.982, 1970 Å), как и в рассчитанной равновесной геометрии тетрамера (табл. 1). Эти связи  $\text{Zr-F}_k$  не принимают участия в образовании Н-

связей. Ниже по частоте в КР-спектре лежат симметричные комбинации валентных колебаний концевых связей  $\nu_s\text{ZrF}_k$  (451  $\text{cm}^{-1}$ , Ag) и деформационное колебание мостиковых связей  $\delta\text{Zr}_2\text{F}_m$  (466  $\text{cm}^{-1}$ , Ag) (рис. 5, d).

В экспериментальном КР-спектре и по результатам расчета они мало интенсивны.

Согласно данным (табл. 2), основной вклад растяжения связей Zr-O присутствует в двух наборах мод ( $420, 416 \text{ cm}^{-1}$  Вu, Ag) и ( $373, 363 \text{ cm}^{-1}$  Вu, Ag), представляющих комбинации  $\nu\text{Zr}(\text{O} \pm 2\text{F}_m)$ . Эти колебания относятся к характеристическим колебаниям полиэдра с КЧ Zr 8. В первой группе частот  $\nu\text{Zr}(\text{O}-2\text{F}_m)$  увеличен вклад растяжения связей Zr-O, во второй  $\nu\text{Zr}(\text{O}+2\text{F}_m)$  — растяжения мостиковых связей Zr- $2\text{F}_m$ . Таким образом, составная полоса небольшой интенсивности экспериментального КР-спектра в области  $400\text{--}370 \text{ cm}^{-1}$  соответствует симметричным комбинациям растяжений связей Zr-O (расчетная  $416 \text{ cm}^{-1}$ , Ag) (рис. 5, e) и Zr- $\text{F}_m$  ( $363 \text{ cm}^{-1}$ , Ag). Соответствующие им компоненты симметрии Вu активны в ИК-спектре.

Основные рассчитанные частоты деформационных колебаний тетрамерной единицы находятся ниже  $330 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 2). В области  $320\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$  лежат деформационные моды с участием атомов O, а в диапазоне  $280\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$  — наиболее интенсивные деформационные колебания ( $\omega$ , sciss,  $\gamma$ ), обусловленные изменением углов между концевыми связями  $\text{F}_k\text{-Zr-F}_k$  тетрамера (рис. 5, f–h). Все эти колебания (от полиэдров КЧ 7, 8) в значительной мере смешиваются. Таким образом, в экспериментальном КР-спектре  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  наиболее интенсивная деформационная полоса со сложным контуром и несколькими максимумами ( $\sim 289, 280, 268, 256, 237, 223 \text{ cm}^{-1}$ ) относится к деформационным колебаниям с участием связей Zr- $\text{F}_k$ .

Ниже  $200 \text{ cm}^{-1}$  лежат рассчитанные маятниковые, крутильные, трансляционные и решеточные колебания аниона. Из них в КР-спектре наиболее интенсивны моды (расчетные  $193, 142 \text{ cm}^{-1}$ ), определяющие в тетрамере трансляционные движения Zr-полиэдров навстречу друг к другу в плоскости симметрии. В КР-эксперименте к ним можно отнести две полосы при  $181$  (КЧ 8) и  $142 \text{ cm}^{-1}$  (КЧ 7) (рис. 4, a, спектр 2).

Одну из наиболее интенсивных и широких полос в экспериментальном ИК-спектре  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с максимумом при  $509 \text{ cm}^{-1}$  (расчетная  $529 \text{ cm}^{-1}$ , Au) можно отнести к валентным асимметричным колебаниям  $\nu_{as}\text{ZrF}_k$  с преимущественным вкладом растяжения концевых связей в полиэдрах Zr с КЧ 7 (рис. 5, i). Другой максимум при  $490 \text{ cm}^{-1}$  ( $488 \text{ cm}^{-1}$ , Вu) определяется асимметричной комбинацией симметричных растяжений всех связей в полиэдре с КЧ 8 с противофазным движением короткой концевой связи Zr- $\text{F}_k$  (рис. 5, j). Проявление асимметричной компоненты в экспериментальном ИК-спектре вызвано вынужденным движением мостиковых атомов  $\text{F}_m$  между полиэдрами с КЧ 8.

ИК-полоса  $\sim 458 \text{ cm}^{-1}$  является наложением нескольких близких мод (табл. 2), из которых наиболее интенсивная расчетная при  $458 \text{ cm}^{-1}$  (Вu). Она представлена комбинацией сонаправленного растяжения как концевых связей полиэдров с КЧ 7, так и в меньшей мере связей Zr-O полиэдров с КЧ 8 (рис. 5, k). Эти синхронные

асимметричные сонаправленные растяжения концевых связей тетрамера вызывают растяжения мостиковых связей между полиэдрами с КЧ 7 и 8. Кроме того, можно предположить, что в плече экспериментального ИК-спектра  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$  находится основной вклад валентного колебания  $\nu\text{ZrO}$  (расчетная  $420 \text{ cm}^{-1}$ , Вu, рис. 5, l).

Сравнивая очень близкие экспериментальные спектры тригидратов  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4, спектры 2, 3), можно заметить небольшой низкочастотный сдвиг ряда полос аниона в спектрах Cs-соединения, что свидетельствует о менее прочном связывании анионного комплекса с катионами  $\text{Cs}^+$ .

Термическая дегидратация трехводных Rb- и Cs-кристаллогидратов (при  $200^\circ\text{C}$ ) не приводит к образованию безводных соединений  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$  ( $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ). В ИК- и КР-спектрах продуктов нагрева проявляются полосы от смеси двух фаз  $\text{MZrF}_5$  и  $\text{M}_2\text{ZrF}_6$ . В КР проявляются характеристические полосы  $584, 237 \text{ cm}^{-1}$  (Rb),  $576, 234 \text{ cm}^{-1}$  (Cs) от  $\text{M}_2\text{ZrF}_6$  [27–29] и  $557, 400, 264, 205, 182 \text{ cm}^{-1}$  (Rb) и  $553, 397, 257, 244, 195, 184 \text{ cm}^{-1}$  (Cs) от  $\text{MZrF}_5$ .

При нагревании кристаллогидратов до температур выше ФП ( $330, 350^\circ\text{C}$ ) на фоне заметных полос колебаний пента- и гексафторидов в ИК-, КР-спектрах возникают дополнительные полосы небольшой интенсивности с максимумами при  $665$  и  $668 \text{ cm}^{-1}$  для Cs и Rb соответственно, относящиеся к растяжению связей  $\nu\text{ZrO}$  фрагмента  $\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})$  оксофторидоцирконата  $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{O}_7\text{F}_{12}$  [20] (рис. 4, спектры 4, 5). Появление указанных полос в спектрах определяется началом пиролизиса фаз  $\text{MZrF}_5$  влагой воздуха. Необходимо отметить, в спектре нагретого до  $270^\circ\text{C}$  (до ФП) образца  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  уже заметна очень слабая полоса при  $668 \text{ cm}^{-1}$  от оксофторидной фазы, т. е. гидролитическое разложение  $\text{RbZrF}_5$  начинается при более низких температурах, чем соединения  $\text{CsZrF}_5$ .

## Выводы

На основе близости рентгенограмм и подобия колебательных (ИК, КР) спектров подтверждена изоструктурность кристаллогидратов  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ). Установлено, что в структуре  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  участвуют в образовании более прочных H-связей типа  $\text{OH} \cdots \text{F}$ , чем в  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . На основе результатов квантово-химических расчетов модельного кластера  $[\text{Cs}_{12}\text{Zr}_4\text{F}_{24}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$  рассчитаны колебательные частоты аниона  $[\text{Zr}_4\text{F}_{22}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  ( $C_{2h}$ ) и сделаны отнесения полос в экспериментальных спектрах. Полученные результаты полезны при сравнительной оценке колебательных спектров в рядах кристаллогидратов фторидометаллов при вариациях мольных соотношений F/M(IV) и  $\text{H}_2\text{O}/\text{M(IV)}$  и материалов на их основе.

Установлено, что термическая дегидратация  $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  протекает в одну стадию. Процесс дегидратации сопряжен по температуре с термоллизом и образованием двух термически более устойчивых соединений  $\text{MZrF}_5$  и  $\text{M}_2\text{ZrF}_6$ . Пентафторидоцирконаты рубидия и цезия  $\text{MZrF}_5$ , полученные при разложении  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , не являются изоструктурными фазами.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN-2025-0005).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R.D. Shannon. Acta Crystallogr., Sect. A., **32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [2] H. Bode, G. Teufer. Z. anorg. allg. Chem., **283** (1–6), 18 (1956). DOI: 10.1002/zaac.19562830105
- [3] V.R. Hoppe, D. Mehlhorn. Z. anorg. allg. Chem., **425** (3), 200 (1976). DOI: 10.1002/zaac.19764250303
- [4] А.В. Герасименко, И.А. Ткаченко, В.Я. Кавун, Н.А. Диденко, В.И. Сергиенко. Журн. неорг. химии, **51** (1), 15 (2006). [A.V. Gerasimenko, I.A. Tkachenko, V.Ya. Kavun, N.A. Didenko, V.I. Sergienko. Russ. J. Inorg. Chem., **51** (1), 9 (2006). DOI: 10.1134/S0036023606010037].
- [5] A. Zalkin, D. Eimerl, S.P. Velsko. Acta Cryst., **44C** (12), 2050 (1988). DOI: 10.1107/S0108270188008303
- [6] Б.В. Буквещкий, А.В. Герасименко, Р.Л. Давидович. Коорд. химия, **17** (1), 35 (1991).
- [7] F. Gabela, V. Kojić-Prodić, M. Šljukić, Ž. Ružić-Toroš. Acta Cryst., **B33** (12), 3733 (1977). DOI: 10.1107/S0567740877011960
- [8] V. Kojić-Prodić, F. Gabela, Ž. Ružić-Toroš, M. Šljukić. Acta Cryst., **B37**, 1963 (1981). DOI: 10.1107/S0567740881007772
- [9] Chr. Neumann, H. Saalfeld. Z. Kristallogr., **175** (3), 177 (1986). DOI: 10.1524/zkri.1986.175.14.177
- [10] В.В. Ткачев, А.А. Удовенко, Р.Л. Давидович, Л.О. Атовмян. Коорд. химия, **17** (12), 1635 (1991).
- [11] В.В. Ткачев, Р.Л. Давидович, Л.О. Атовмян. Коорд. химия, **18** (1), 38 (1992).
- [12] В.В. Ткачев, Р.Л. Давидович, Л.О. Атовмян. Коорд. химия, **18** (1), 42 (1992).
- [13] А.В. Герасименко, И.А. Ткаченко, В.Я. Кавун, Н.А. Диденко. В сб.: *Сборник трудов III Международного сибирского семинара ISIF–2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов*, под ред. В.Я. Кавуна, Ю.Л. Хромовой (Рея, Владивосток, 2008). С. 158.
- [14] Р.Л. Давидович, В.Б. Логвинова, Л.В. Теплухина. Коорд. химия, **18** (1), 48 (1992).
- [15] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. *Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред* (Наука, М., 2006). 302 с.
- [16] Р.Л. Давидович, Т.А. Кайдалова, Т.Ф. Левчишина, В.И. Сергиенко. *Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп* (Наука, М., 1972). 252 с.
- [17] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem., **14**, 1347 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112
- [18] И.В. Тананаев, Л.С. Гузеева, К.И. Петров. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, **1** (2), 103 (1968).
- [19] D. Köller, B.D. Müller. Z. Anorg. Allg. Chem., **628**, 575 (2002). DOI: 10.1002/1521-3749(200203)628:3%3C575::AID-ZAAC575%3E3.0.CO;2-L
- [20] Е.И. Войт, Н.А. Диденко. Журн. неорг. химии, **69** (12), 69 (2024). DOI: 10.31857/S0044457X24120063
- [21] V. Gaumet, M. El-Ghozzi, D. Avignant. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **34** (3), 283 (1997). DOI: 10.1002/CHIN.199738010
- [22] Ю.М. Коренев, В.В. Говоров, А.А. Косоруков, Р. Рязур, А.В. Новоселова. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, **1** (2), 10 (1968).
- [23] G.D. Robbins, R.E. Thoma, H. Insley. J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 559 (1965). DOI: 10.1016/0022-1902(65)80261-5
- [24] D. Avignant, I. Mansouri, R. Chevalier, J. Cousseins. J. Solid State Chem., **38** (1), 121 (1981). DOI: 10.1016/0022-4596(81)90481-3
- [25] Э.Ю. Янсон, Я.К. Путнин. *Теоретические основы аналитической химии* (Высшая школа, М., 1980). 260 с.
- [26] Н.А. Диденко, Е.И. Войт, К.А. Саянкина, А.В. Герасименко, А.Б. Слободюк. Вестник ДВО РАН, **5**, 107 (2021). DOI: 10.37102/0869-7698\_2021\_219\_05\_09
- [27] I.W. Forrest, A.P. Lane. Inorganic Chemistry, **15** (2), 265 (1976). DOI: 10.1021/ic50156a004
- [28] A.P. Lane, D.W.A. Sharp. J. Chem. Soc. A, **2942** (1969). DOI: 10.1039/J19690002942
- [29] L.M. Toth, J.B. Bates. Spectrochim. Acta, **30A**, 1095 (1974). DOI: 10.1016/0584-8539(74)80025-5