

02

Исследование строения фторидоцирконата $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ и его кристаллогидратов по данным колебательной спектроскопии

© Е.И. Войт, Н.А. Диденко

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия

e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

В окончательной редакции 28.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Методами инфракрасной спектроскопии (ИК), комбинационного рассеяния (КР), дифференциального термического, термогравиметрического (ДТА-ТГА) и рентгенофазового анализа (РФА) исследованы строение и термическая устойчивость соединений в ряду $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 6, 12$). Получены, систематизированы и обобщены данные колебательной (ИК, КР) спектроскопии соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ и его гидратов. На основе квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в колебательных спектрах $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$. Учитывая спектроскопические данные, предложены возможные структурные изменения при взаимных переходах $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \leftrightarrow \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в процессе гидратации-дегидратации.

Ключевые слова: комплексные фториды циркония, фторидоцирконаты натрия, термогравиметрия, колебательная спектроскопия.

DOI: 10.61011/OS.2024.06.58636.5910-24

Введение

Фазаобразование в системе ZrF_4 с NaF представляет интерес при изготовлении многокомпонентных фтороцирконатных стекол, которые благодаря широкому диапазону прозрачности находят применение в волоконной оптике [1]. Кроме того, смесь ZrF_4 с NaF используют в качестве топливной композиции в ядерных реакторах как устойчивую к радиационному облучению и с невысокой температурой плавления [2]. Некоторые вопросы коррозионной устойчивости сплавов в расплаве ZrF_4 - NaF обсуждены в [3].

При взаимодействии фторида натрия с фторидом циркония образуется ряд химических соединений: Na_3ZrF_7 , $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, Na_2ZrF_6 , $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$, $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ [4]. В системе ZrF_4 - NaF имеются также три эвтектики, из которых две низкоплавкие, содержащие 40.5 и 49.5 mol.% ZrF_4 и плавящиеся при 505 и 512°C соответственно. В обоих случаях одним из компонентов солевой смеси является фаза $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$.

Хотя во фторидоцирконате натрия состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ отношение $F/Zr = 5.167$, его можно отнести к комплексным фторидам циркония с отношением $F/Zr = 5$. Основой кристаллической структуры $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ($6\text{NaZrF}_5 \cdot \text{NaF}$) является трехмерный каркас $[\text{Zr}_6\text{F}_{30}]_n^{6n-}$ с дополнительными ионами Na^+ и F^- (по одному на ячейку) [5].

Образование таких соединений характерно не только для Zr , но и для всех его четырехвалентных аналогов — гафния, тория, урана, нептуния, плутония и др. [6]. В семействе общей формулы $M^I M^{IV} F_{31}$ ($M^I = \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Pb}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$; $M^{IV} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Tb}^{4+}, \text{Pa}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{Np}^{4+}, \text{Th}^{4+}$) со структурным типом $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$

известно более тридцати соединений, из которых примерно половина производные с катионом Na^+ . Следует отметить, что ключевую роль в образовании и устойчивости соединений $M^I M^{IV} F_{31}$ с разными комбинациями M^I и M^{IV} играет соотношение их ионных радиусов [7].

Фторидоцирконаты состава $M_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ образуются с катионами Na^+ и K^+ . Соль $\text{Na}(\text{K})_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ кристаллизуется из расплава системы $\text{Na}(\text{K})\text{F}-\text{ZrF}_4$, содержащей 46.2 mol.% ZrF_4 [4,8]. Соль $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ плавится конгруэнтно при 525°C. Соединение $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ существует только в твердом состоянии ниже 380°C, а выше этой температуры распадается на смесь KZrF_5 и K_2ZrF_6 . То есть термическая устойчивость соединения $M_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+$) снижается с увеличением радиуса внешнесферного одновалентного катиона.

При изучении фазаобразования в водных растворах систем $\text{ZrO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NaF}(\text{HF})-\text{H}_2\text{O}$ [9] и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NaF}(\text{HF})-\text{H}_2\text{O}$ [10] было установлено, что при определенных условиях одной из кристаллизующихся фаз является кристаллогидрат $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (либо смесь $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ и $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). На данный момент полигидрат указанного состава является единственным примером многоводного кристаллогидрата фторидоцирконата с однозарядным внешнесферным катионом. Это определяется существенно меньшим ионным радиусом и большей энергией гидратации иона Na^+ [11,12]. При относительно большой энтальпии гидратации катиона молекулы H_2O являются компенсаторами его координационной емкости.

В ряду фторидоцирконатов натрия соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ мало изучено. Известные в настоящее время данные инфракрасной (ИК) спектроскопии для

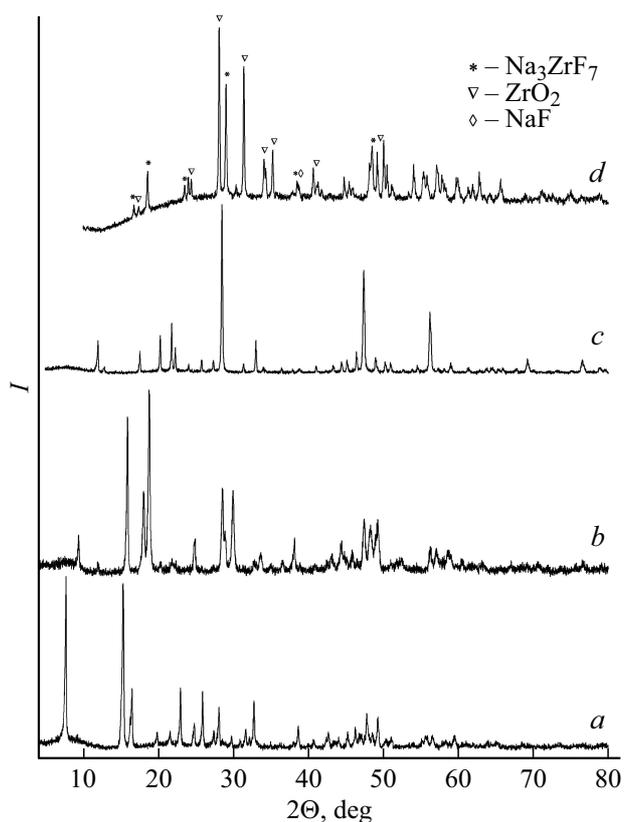


Рис. 1. Рентгенограммы $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (a) и продуктов его нагревания до температур 120 (b), 210 (c) и 500°C (d).

$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также описание термограммы [9] не дают целостного представления о его строении, термическом поведении и стадийности процесса перехода $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в безводную фазу $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$.

В представленной работе с целью уточнения, дополнения, систематизации и обобщения данных о строении, термических превращениях $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его частичной ($\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и полной ($\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$) дегидратации проведено их исследование методами инфракрасной спектроскопии (ИК), комбинационного рассеяния (КР) и термического анализа.

Экспериментальная часть

Синтез $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

5.34 г цирконила азотнокислого 2-водного (чда $\geq 99\%$) (0.02 mol) растворено в смеси 10 ml H_2O и 3 ml 40%-HF (осч 99.99%) при комнатной температуре. В полученный раствор добавлен порциями водный раствор фторида натрия: 0.84 г (0.02 mol) в 15 ml H_2O , предварительно подкисленного несколькими каплями 40%-HF для предотвращения гидролиза соли NaF ($\text{NaF}/\text{Zr} = 1 : 1$). Рыхлый осадок образуется сразу же при смешивании компонентов и занимает весь объем маточного раствора. Полученный осадок отфильтрован

на воронке Бюхнера, на фильтре промыт небольшим количеством ледяной воды, воды со спиртом и высушен при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния (при относительной влажности воздуха $\approx 20\%$). Однофазность соединения была подтверждена методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограмма полученного соединения совпадает с рентгенограммой, приведенной в работе [9], и соответствует гидратной фазе состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, a). В базе данных PDF-2 отсутствует дифрактограмма соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Термическое исследование полученного соединения проведено на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 deg/min. Навеска образца составляла 110 mg. В качестве эталона использован прокаленный Al_2O_3 .

Кристаллогидрат $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ получены методом термической дегидратации 12-водного гидрата при его нагревании на дериватографе со скоростью 2.5 deg/min до температур 120 и 215°C соответственно.

Рентгендифракционные данные для соединений получены на дифрактометрах „STOESTADIP“ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406$, германиевый монохроматор) и BrukerD8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2.

Инфракрасные спектры получены в области 4000–400 cm^{-1} при комнатной температуре с использованием прибора IR-Affinity на окне KRS-5 для образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. Регистрация спектров КР исследуемых соединений проведена с использованием раман-микроскопа WiTecalpha500 (длина волны лазера $\lambda = 532$ nm).

Для отнесения полос в спектрах $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [13]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP. Использованы базисный набор LANL2dz с основным потенциалом для атомов Zr(IV) и Na и набор базисных функций 631g* для атомов F. 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

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ

Известно, что дегидратация многоводных гидратов солей может происходить при высоком давлении паров

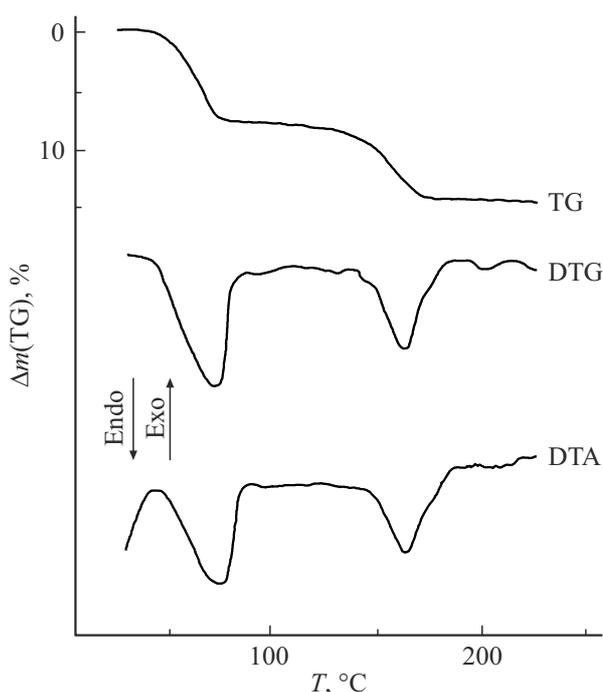


Рис. 2. Термоаналитические кривые соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

воды с плавлением и выкипанием раствора соли, при среднем давлении — многоступенчато, но с иными промежуточными гидратами и без плавления [14]. Процесс дегидратации соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ также протекает различным образом при изменении режима нагревания.

При медленном нагревании соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ со скоростью 2.5 deg/min процесс дегидратации в твердой фазе происходит в две стадии (рис. 2). Первая стадия протекает в интервале температур 48–114°C с максимальной скоростью при 82°C и убылью массы 7.3%, что соответствует удалению 6 молекул H_2O на формульную единицу ($\Delta m_{\text{расч}} = 7.14\%$). Таким образом, в результате частичной дегидратации высоководного кристаллогидрата при его нагревании с относительно медленной скоростью до температуры 114–115°C образуется промежуточная гидратная фаза состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющая индивидуальную рентгенограмму (рис. 1).

Вторая стадия дегидратации происходит в интервале температур 120–215°C с максимальной скоростью при 154°C и суммарной убылью массы 14.2%, что соответствует удалению 12 молекул H_2O ($\Delta m_{\text{расч}} = 14.29\%$). В результате указанного режима термообработки соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получается сыпучий безводный продукт состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ (карта № 00-022-1417(C)) согласно РФА (рис. 1).

В случае неравновесных условий дегидратации (быстрое нагревание, изменение $P_{\text{H}_2\text{O}}$, затруднение диффузии) при увеличении скорости нагрева до 5 deg/min характер обезвоживания соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

меняется. Дегидратация происходит в одну стадию в интервале 50–200°C с максимальной скоростью при 90°C. При этом на T -кривой фиксируется волна переохлаждения при 80–85°C. Это связано с тем, что процесс обезвоживания наступает только при разложении кристаллогидрата на соль и воду с выкипанием насыщенного раствора соли. При нагревании до 200°C убыль массы составляет 13.1%. Образец после нагрева несипучий, вязкий внутри пробы, высыхающий на воздухе, что подтверждает образование в этом случае в процессе дегидратации жидкой фазы. Полученным продуктом по данным РФА также является фаза $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$.

При дальнейшем нагревании $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ в интервале температур 220–480°C происходит постепенная убыль массы, связанная с удалением остаточной воды и началом пирогидролитической влажной безводного соединения. Суммарная убыль массы при нагреве до 460–480°C составляет 16–17%. Вхождение кислорода в решетку соединения возможно в виде изоморфной примеси при частичном замещении фтора и/или образования частиц самостоятельной оксидной фазы ZrO_2 . По данным РФА в продукте нагревания наряду с $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ отмечается примесная фаза ZrO_2 (монокл.).

Увеличение степени пирогидролитической $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ наблюдается при изотермической выдержке $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 500°C (граничная температура перед началом плавления безводного соединения) на воздухе в муфельной печи в течение трех часов до постоянного веса. Общая убыль массы при этом составляет 26.0%. По данным РФА в результате указанной термообработки $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ полностью переходит в смесь фаз — тетрагональную Na_3ZrF_7 (карта 01-074-0808(C)) и моноклинную ZrO_2 (карта 00-013-0307(D)) при большем содержании последнего компонента (рис. 1).

В этом случае гидролитическое разложение безводного соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ описывается общей реакцией:

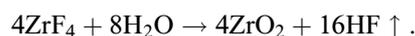


Суммарная расчетная убыль массы составляет 25.96%. Самый интенсивный рефлекс фазы NaF (куб.) с $d = 2.32 \text{ \AA}$ накладывается на один из рефлексов соединения Na_3ZrF_7 .

Вероятно, при изотермическом нагревании $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ на воздухе ($T = 500^\circ\text{C}$) в результате ослабления катион-анионных взаимодействий и нарастания динамических процессов в обеих подрешетках происходит постепенная термическая диссоциация соединения и диспропорционирование по фтору и катиону, что можно представить следующими реакциями:



Образующийся ZrF_4 подвергается пирогидролитическому:



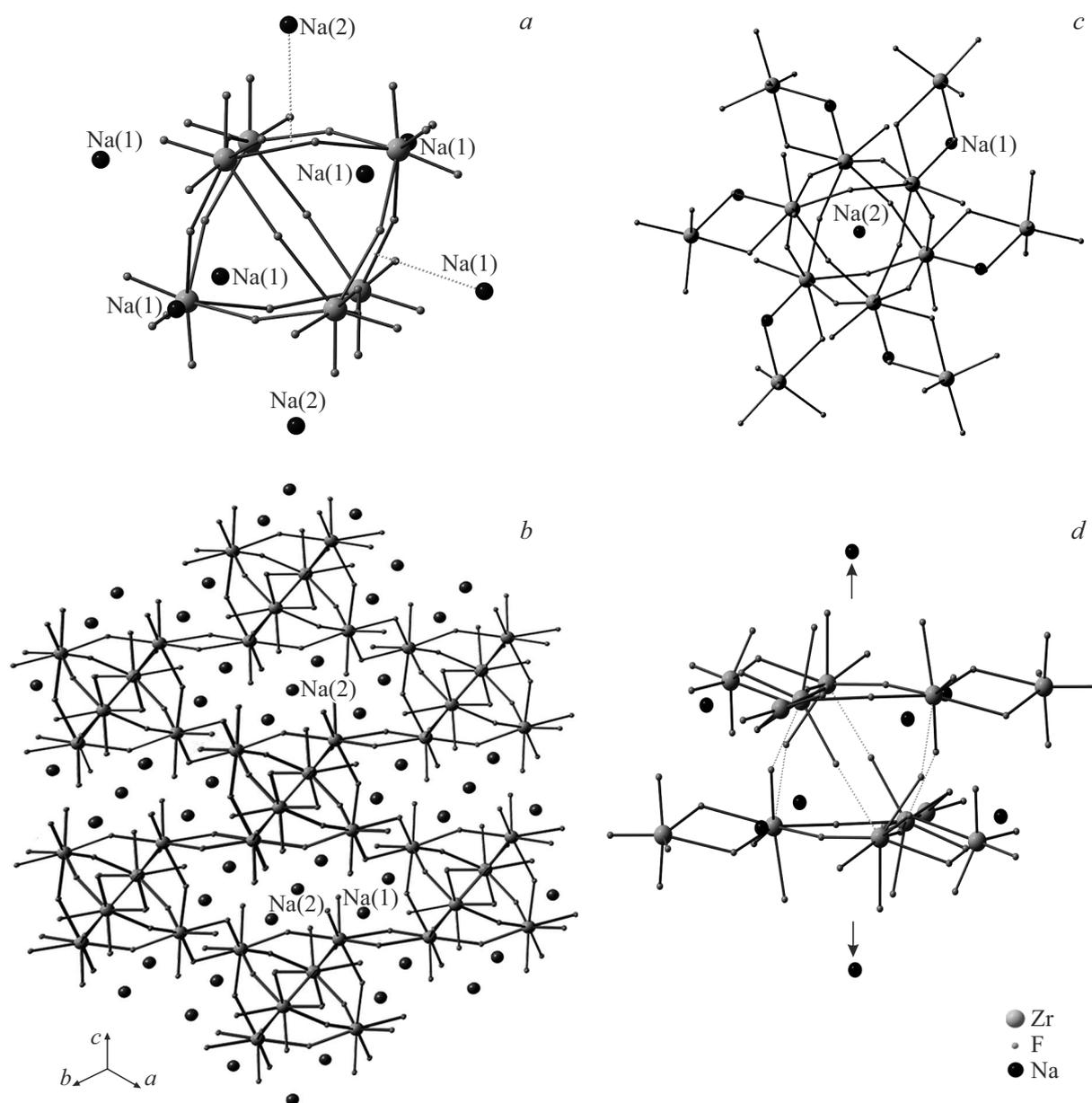


Рис. 3. Кубооктаэдрическая группировка $\text{Na}_8\text{Zr}_6\text{F}_{36}^{4-}$ в катионном окружении (а). Фрагмент структуры $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ (б). Модельная группировка $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$ (S_6) (с). Расслоение модельной группировки при перемещении катионов $\text{Na}(2)$ (д).

Таким образом, на первом этапе предполагаемая схема термического разложения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ на воздухе описывается общим суммарным уравнением:



Затем в результате последующего нагревания образовавшаяся промежуточная фторидная фаза Na_3ZrF_7 разлагается, взаимодействуя с парами воды из воздуха:



Согласно данным РФА, продукт дальнейшего нагревания соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до 800°C на воздухе представляет собой преимущественно смесь ZrO_2 и

NaF с небольшим содержанием Na_3ZrF_7 . Убыль массы составляет 30.7%. При полном гидролитическом разложении $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ на ZrO_2 и NaF расчетный выход летучих продуктов 31.75%.

Данные рентгеноструктурного анализа

Прежде чем перейти к анализу кристаллогидрата $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ неизвестного строения, логично сначала рассмотреть строение безводного соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, являющегося предшественником многоводной гидратной фазы.

Соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ($\text{Na}_6\text{Zr}_6\text{F}_{30} \cdot \text{NaF}$) (КЧ $\text{Zr} = 8$) кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}$ ($Z = 3$)

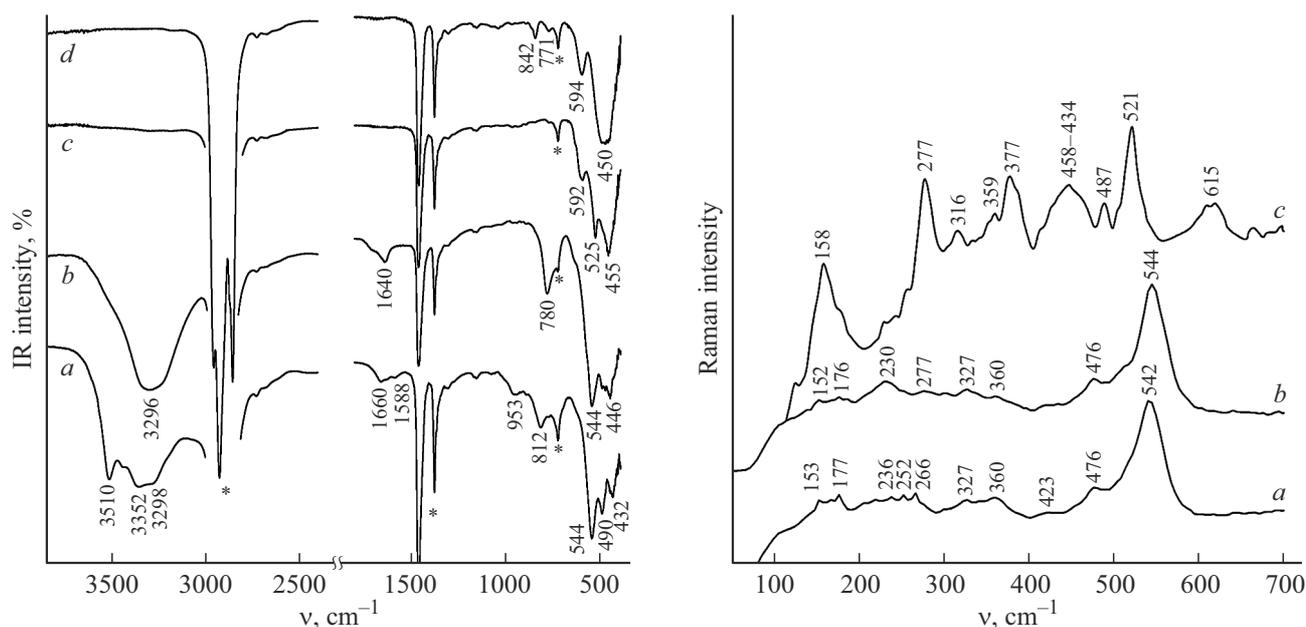


Рис. 4. Инфракрасные спектры и спектры КР $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ (c), продукта нагревания до 460°C (d).

с параметрами решетки: $a = 13.807 \text{ \AA}$, $c = 9.429 \text{ \AA}$. Длины связей Zr-F изменяются от 2.031 до 2.179 \AA [5]. Анион $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ имеет каркасное строение. Каждая шестерка Zr-многогранников, объединяясь общими F-мостиковыми вершинами (ZrF_m (Δ)), образует характерную кубооктаэдрическую группировку $(\text{ZrF}_8)_6$ (рис. 3, a). Указанная группировка внешними ребрами Zr-полиэдров соединяется с шестью аналогичными, что приводит к образованию трехмерного каркаса состава $[\text{Zr}_6\text{F}_{30}]_n^{6n-}$. Дополнительный ион F^- расположен в кубооктаэдрической пустоте (расстояние $\text{Zr-F}(6) = 2.63 \text{ \AA}$) и позиционно разупорядочен [5]. Катионы $\text{Na}(2)^+$ располагаются в центре гексагонального канала и октаэдрически окружены шестью концевыми атомами F (расстояние Na-F равно 2.461 \AA) из двух соседних по оси c группировок $(\text{ZrF}_8)_6$. Межатомные расстояния $\text{Na}(2) \dots \text{Na}(2)$ в структуре $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ составляют 9.429 \AA . Катионы $\text{Na}(1)^+$ (шесть на ячейку) распределены равномерно в плоскости ab и окружают группировки $(\text{ZrF}_8)_6$, они координируют семь атомов фтора (разброс расстояний Na-F 2.342 – 2.516 \AA).

Структуру $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ также можно описать как трехмерную сеть, состоящую из отдельных слоев в плоскости ab , имеющих в составе трехчленные металлоциклы, объединенные в 12-членные кольца Zr-полиэдров [15]. Последующие отдельные слои связаны через вершины с образованием бислоев из кубооктаэдров, которые расположены в шахматном порядке вдоль оси c (рис. 3, b). Ступенчатое расположение слоев создает гексагональные каналы, в которых расположены катионы Na^+ . Поскольку внутрислойные связи в отдельных слоях довольно прочные, а межслойные силы относительно слабы, можно ожидать, что отдельные слои будут выступать как

единое целое во время реакций обмена или гидратации, а межслойные расстояния могут легко изменяться.

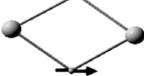
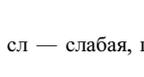
Колебательная спектроскопия

Соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$

Строение обсуждаемого безводного соединения изучено с привлечением методов колебательной (ИК, КР) спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами (рис. 4, 5). В изолированном состоянии кубооктаэдр состава $[\text{Zr}_6\text{F}_{36}]^{12-}$ имеет симметрию T_h (рис. 3, a). Его колебательный спектр с учетом поступательных и вращательных мод (симметрии T_u и T_g соответственно) описывается неприводимым представлением $\Gamma_{T_h} = 6A_g + 4A_u + 6E_g + 4E_u + 15T_g + 17T_u$.

В структуре $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ кубооктаэдры связаны собой реберными мостиковыми связями ($\text{ZrF}_m(\text{P})$) и окружены катионами, что снижает их локальную симметрию в идеальном случае до S_6 . Шесть катионов $\text{Na}(1)$ располагаются между реберными связями, а два катиона $\text{Na}(2)$ взаимодействуют с концевыми атомами F_k . Таким образом, каждый кубооктаэдр имеет восемь треугольных граней, напротив которых находятся катионы Na^+ . Исходя из структурных данных $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, для расчета выбран модельный кластер состава $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$, в котором учтено катион-анионное окружение (рис. 3, c). В равновесной геометрии модельного кластера $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$ (S_6) два расстояния до общей F_m -вершины во фрагменте $\text{Zr-F}_m\text{-Zr}$ отличаются. В треугольных гранях, лежащих напротив $\text{Na}(2)$, расстояния Zr-Zr составляют 4.278 \AA , $\text{Zr-F}_m\text{-Zr}$ — 2.139 , 2.200 \AA , Zr-F_k — 1.987 , 1.997 \AA . Для

Экспериментальное положение полос (cm^{-1}) в спектрах $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, рассчитанные частоты (cm^{-1}) колебаний группировки $[\text{Zr}_6\text{F}_{36}]^{12-}$ в кластере $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$ и их отнесение

Эксперимент* $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$		Расчет $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$, (S_6)			Отнесение**		
ИК, ν	КР, ν	ν	Симметрия	Интенсивность			
592 ср	615 ш ср	611, 588	E_u, A_u	5.0, 6.7	comb $\nu_s \text{ZrF}_8$		
		608, 600	A_g, E_g	41.0, 24.0			
525 с	521 с	532, 529	A_u, E_u	17.3, 16.5	comb $\nu(\text{ZrF}_7\text{-F}_k)$ или $\nu_{as} \text{ZrF}_k$		
		528, 524	A_g, E_g	26.2, 2.5			
		482, 472	E_u, A_u	9.3, 7.7			
455 ос	487 сл	485	E_g	9.2	$\nu \text{ZrF}_m(\Delta) + \nu \text{F}_k$		
		444, 446	E_u, A_u	0.7, 1.0			
	458 ш ср	447, 444	A_g, E_g	10.8, 17.2	$\delta_{sc} \text{ZrF}_m(\text{P})$ или $\nu_s \text{F-F}$		
		428 сл	395, 361	E_u, A_u			21.7, 2.8
	380 пл	377 ср	424, 402	A_g, E_g	19.3, 4.2	$\nu \text{ZrF}_m(\Delta) + \nu \text{ZrF}_m(\text{P})$	
			388, 356	A_u, E_u	1.4, 0.6		
			396, 375	A_g, E_g	3.7, 22.1		
	359 сл	316 сл	393, 332	A_u, A_u	0.1, 0.1	$\delta \text{ZrF}_m(\Delta)$	
			329, 324	E_u, E_u	1.1, 3.3		
		312, 306, 305	378, 348, 333	A_g, A_g	26.3, 13.8	$\nu_{as} \text{ZrF}_m(\text{P}) + \nu \text{ZrF}_m(\Delta)$	
			368, 365	A_u, E_u	0.5, 1.3		
		312, 306, 305	364, 360	E_g, A_g	16.2, 3.4	$\omega \text{ZrF}_k, \delta_{sc} \text{F}_k$	
336, 320			A_g, A_g	13.3, 6.7			
277 с		277 с	318, 307	E_g, E_g	18.2, 14.0	$\rho \text{ZrF}_m, \omega \text{ZrF}_m(\text{P})$	
			292, 289	A_u, E_u	0.0, 4.6		
		269, 264	278, 267	A_g, E_g	22.0, 15.0	$\text{twZrF}_m(\text{P}) + \text{twZrF}_k$	
			304, 294	A_g, E_g, A_g	41.0, 31.8		
	246, 228	246, 228	A_g, E_g	49.0, 26.0	ρZrF_k		
		228, 206	A_g, E_g	17.0, 40.0			
	247, 225	247, 225	A_u, E_u	2.2, 1.0	ρZrF_8		
		229, 227	E_u, A_u	0.0, 0.0			
	158 с ш	178 и ниже	202	E_u	0.7	$\nu, \delta \text{ZrF}_8$ $\nu, \delta \text{ZrF}_8$	
			214, 202	E_g, A_g	32.0, 3.3		
192, 191			E_u, A_u	0.3, 0.0			
187, 175			E_g, A_g	14.0, 0.0			
			$5A_u, 5E_u$	—			
			$5A_u, 5E_g$	—			

* Используемые обозначения зарегистрированных полос: о — очень сильная, с — сильная, ср — средней интенсивности, сл — слабая, пл — плечо, ш — широкая.

** Используемые обозначения колебаний: ν — валентные, δ — деформационные, δ_{sc} — ножничные, ω — всегрные, tw — крутильные, ρ — маятниковые, comb — комбинации.

граней напротив Na(1): расстояния Zr-Zr — 4.297 Å, Zr-F_m-Zr — 2.24, 2.22 Å, а в общем ребре — Zr-F_m — 2.194, 2.221 Å.

В равновесной геометрии кластера $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$ положение шести внешних Zr-группировок в кластере

$\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$ было заморожено и рассчитаны частоты колебаний группировки $[\text{Zr}_6\text{F}_{36}]^{12-}(S_6)$. При снижении локальной симметрии кубооктаэдрической группировки $[\text{Zr}_6\text{F}_{36}]^{12-}$ ($T_h \rightarrow S_6$) трижды вырожденные колебательные моды расщепляются: $T_g \rightarrow A_g + E_g$ и $T_u \rightarrow A_u + E_u$.

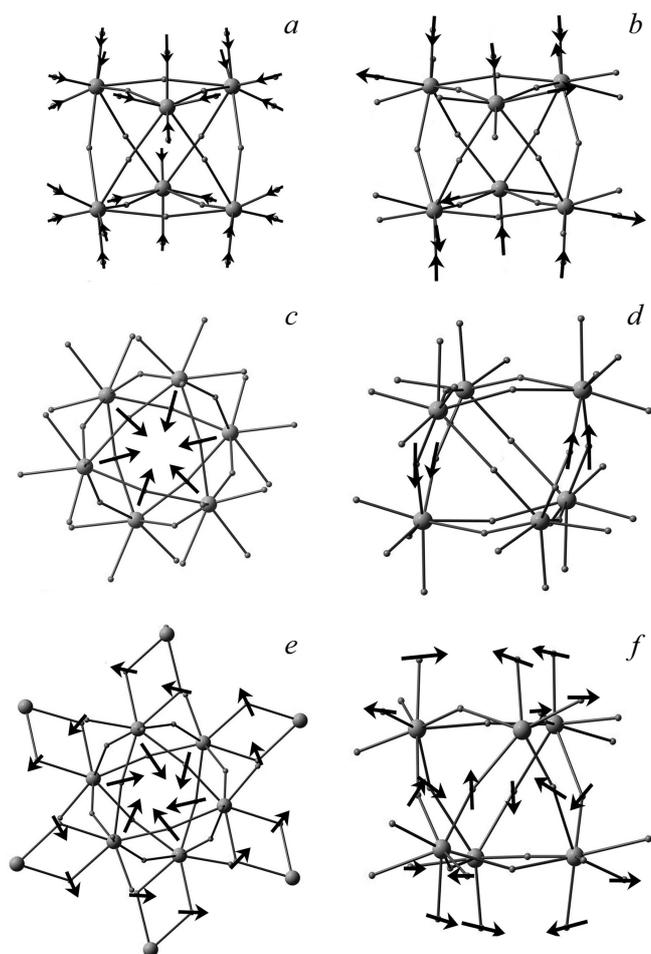


Рис. 5. Активные в спектре КР комбинации колебаний группировки $[\text{Zr}_6\text{F}_{36}]^{12-}$ с максимумами при 608 (a), 528 (b), 378 (c), 375 (d), 304 (e), 246 (f) cm^{-1} .

Для упрощенного представления частот сгруппированы по преимущественным вкладам в соответствующее колебание (таблица). Как видно, проявляется кластерный эффект, а именно в каждой полосе присутствуют близкие по значению частоты, включающие возможные симметричные и асимметричные комбинации характеристических колебаний Zr-полиэдров и различных структурных элементов.

В рассчитанном ИК спектре кубооктаэдрической группировки $[\text{Zr}_6\text{F}_{36}]^{12-}$ можно выделить три группы активных полос валентных колебаний с симметрией A_u, E_u : $\nu_s \text{ZrF}_8$ (611, 588 cm^{-1}), $\nu_{as} \text{ZrF}_k$ (532, 529 cm^{-1}), вызванных преимущественно колебаниями концевых связей, и νZrF_m (482, 472 cm^{-1}) с основным вкладом колебаний мостиковых связей в треугольных гранях.

По данным расчетов в спектре КР наиболее интенсивными являются моды $\nu_s \text{ZrF}_8$, $\nu_{as} \text{ZrF}_k$, соответствующие им частоты $\sim 608, 600 (A_g, E_g)$ и $528, 524 (A_g, E_g) \text{cm}^{-1}$ (таблица, рис. 5). Характерным признаком наличия в структуре $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ треугольных граней можно считать рассчитанные значения частот валентных $\nu \text{ZrF}_m(\Delta)$ и

деформационных $\delta \text{ZrF}_m(\Delta)$ колебаний, расположенные в областях 490–470 и 400–330 cm^{-1} соответственно.

Самые интенсивные в спектре КР симметричные деформационные колебания $\delta \text{ZrF}_m(\Delta)$ находятся при 378 (A_g) и 375 (E_g) cm^{-1} . В эту же область частот попадают валентные колебания $\delta \text{ZrF}_m(\text{P})$ реберных связей, наиболее интенсивные лежат при 364 (E_g) и 360 (A_g) cm^{-1} . Ниже по частоте расположены деформационные колебания концевых $\text{Zr}-\text{F}_k$ и реберных связей $\text{Zr}-2\text{F}_m-\text{Zr}$, из них наиболее интенсивны полностью симметричные моды $\sim 304 (A_g)$ и $246 (A_g) \text{cm}^{-1}$ (рис. 5, e, f). Эти колебания вызывают вынужденные колебания мостиковых связей в треугольных гранях. Из решеточных мод наиболее интенсивна полностью симметричная (A_g) мода $\nu(\text{ZrF}_8)_6$, связанная с одновременным поступательным движением каждой из группировок ZrF_8 друг к другу (дыхательная), согласно расчетным данным проявляется в области 160 cm^{-1} .

В экспериментальном ИК спектре $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ полосы колебаний молекул H_2O отсутствуют (рис. 4, кривая c). Ниже 700 cm^{-1} находятся характеристические колебания комплексных фторидоцирконатных анионов [16]. В соответствии с расчетными данными полоса с максимумом при 525 cm^{-1} относится к валентным колебаниям $\nu_{as} \text{ZrF}_k$ концевых связей, а широкая интенсивная полоса с максимумом 455 cm^{-1} является, вероятно, составной и относится к валентным колебаниям мостиковых связей в треугольных гранях $\nu \text{ZrF}_m(\Delta)$ и к колебаниям мостиковых связей в ребре $\delta_s \text{ZrF}_m(\text{P})$.

Пик с максимумом $\sim 521 \text{cm}^{-1}$ в экспериментальном спектре КР обусловлен преимущественным вкладом полностью симметричной комбинации мод $\nu_{as} \text{ZrF}_k (A_g)$. Уширенная полоса с максимумом при 615 cm^{-1} относится к симметричным комбинациям $\nu_s \text{ZrF}_8$ Zr-полиэдров в кубооктаэдре. Присутствие полос ~ 377 и 359cm^{-1} в спектре (преимущественно групповые колебания $\delta \text{ZrF}_m(\Delta)$ и $\nu \text{ZrF}_m(\Delta)$) подтверждает наличие кубооктаэдров в структуре исследуемого соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$.

Отметим, что похожие колебательные спектры имеют оксофторидоцирконаты состава $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$), за исключением характеристической линии $\nu_{as} \text{ZrO}$ в области 670 cm^{-1} от фрагмента Zr_3O [17]. Для соединений $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, имеющих в структуре гексаэдрическую группировку $\text{Zr}_6\text{F}_{30}\text{O}_4$ (КЧ $\text{Zr} = 8$) [18,19], показательное тесное структурное родство с исследуемым $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ (производные от структуры флюорита со структурной единицей M_6F_{32} [15,20]).

Сравнивая структуры соединений $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ и $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ($\text{M} = \text{Pb}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), можно отметить, что в оксофторидоцирконатах атом кислорода в металлоцикле (Zr_3O) стабилизирует слоистую анионную подрешетку. А во фторидоцирконате $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ дополнительное связывание Zr-полиэдров в металлоциклах $(\text{ZrF}_8)_6$ осуществляется избыточным ионом фтора, расположенным в кубооктаэдрической пустоте. В связи с этим можно допустить, что при нагреве $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ на воздухе в результате

пирогидролита на начальной стадии ($T = 460^\circ\text{C}$) происходит частичное изоморфное замещение избыточного иона F^- ионом кислорода с организацией дополнительных связей Zr-O-Zr при сохранении исходной каркасной структуры в оксофторидной фазе $[\text{Na}_6\text{Zr}_6\text{F}_{30}\cdot\text{Na}(\text{O},\text{F})]$. В ИК спектре продукта нагревания (460°C) появляются полосы при 842 и 771 cm^{-1} (рис. 4, кривая *d*), которые относятся к колебаниям Zr-O соответственно во оксофторидной и оксидной фазах ZrO_2 .

Соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Полная гидратация соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ с переходом в высший кристаллогидрат состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ сопровождается присоединением кристаллизационных молекул воды, которые предположительно различным образом окружают неэквивалентные катионы $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(2)$ в структуре исходной соли.

В сравнении с рентгенограммой безводного соединения рентгенограмма $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ заметно отличается (рис. 1). Положение первого интенсивного дифракционного рефлекса в области углов $2\Theta = 7.74^\circ$ характеризует значение базального межплоскостного расстояния $d_{001} = 11.43\text{ \AA}$ в гидратной фазе. Наличие кратных ему отражений с индексами $d_{002} = 5.57\text{ \AA}$ и $d_{003} = 3.86\text{ \AA}$ свидетельствует о типично слоистом характере структуры гидратной фазы. Для слоистых соединений значение d_{001} совпадает с параметром c элементарной ячейки и напрямую коррелирует с межслоевым расстоянием.

Для выяснения характера структурных изменений при переходе $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \rightarrow \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ был проведен расчет модельной группировки $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}(\text{S}_6)$, в которой два атома $\text{Na}(2)$ отдалены относительно друг друга, согласно рентгенограмме, на расстояние 11.43 \AA и их положения заморожены (рис. 3, *d*). В оптимизированной геометрии кластера $\text{Na}_8\text{Zr}_{12}\text{F}_{60}^{4-}$ две треугольные грани, расположенные напротив атомов $\text{Na}(2)$, слегка сжимаются (расстояния $\text{Zr} \dots \text{Zr}$ 4.220 \AA , Zr-F_m 2.114 , 2.147 \AA). Мостиковые связи в боковых треугольных гранях кубооктаэдра (напротив атомов $\text{Na}(1)$) — сильно увеличиваются (расстояния $\text{Zr} \dots \text{Zr}$ 4.428 \AA , Zr-F_m 2.206 , 2.387 \AA). В предельном случае мостиковые связи боковых граней разрываются и организуются отдельные анионные фрагменты, имеющие в составе трехчленные металлоциклы $(\text{ZrF}_7)_3$. При этом координационное число (КЧ) атома Zr уменьшается до 7, а количество концевых атомов F_k в каждом полиэдре Zr увеличивается.

В экспериментальном ИК спектре $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, кривая *a*) в области валентных колебаний молекул H_2O (ν_{OH}) видны две пары полос с максимумами при 3510 , 3431 и 3352 , 3298 cm^{-1} , которые идентифицируются как относительно слабые и более прочные H -связи [21, 22]. Также присутствуют два набора полос при 1588 , 1660 и 953 , 812 cm^{-1} , относящихся к деформационным $\delta\text{НОН}$ и либрационным колебаниям

молекул H_2O соответственно. Наличие двух наборов полос в спектре можно объяснить присутствием двух типов кристаллизационных молекул воды, входящих в координационное окружение неэквивалентных катионов $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(2)$ в структуре полигидрата.

Можно допустить, что при переходе $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \rightarrow \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ контакты $\text{Na}(2)\text{-F}$ разрываются и катионы $\text{Na}(2)$ координируются шестью молекулами H_2O с образованием гидратированных катионов $[\text{Na}(2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. При трансформации структуры $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \rightarrow \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в слоистую количество межслоевых контактов $\text{Na}(1)\text{-F}$ сокращается и появляется возможность для присоединения по одной молекуле H_2O к каждому катиону $\text{Na}(1)$. При наличии короткого контакта Na-OH_2 катионы $\text{Na}(1)^+$ могут оказывать поляризующее влияние на молекулу воды, приводящее к образованию прочных H -связей $\text{O-H} \dots \text{F}$, что находит подтверждение в ИК спектрах. Таким образом, в экспериментальном ИК спектре набор полос $3510\text{--}3431$, 1588 и 812 cm^{-1} можно отнести к колебаниям молекул H_2O группировки $[\text{Na}(2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. А вторую группу полос с максимумами при $3352\text{--}3298$, 1660 и 953 cm^{-1} — к колебаниям молекул H_2O , координирующих катионы $\text{Na}(1)^+$.

В спектрах $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний аниона происходит увеличение полуширины и интенсивности полос с максимумом ~ 544 (ИК) и ~ 542 (КР) cm^{-1} (рис. 4, кривая *a*), что, вероятно, связано со сближением по частоте комбинаций мод $\nu_s\text{ZrF}_7$ и $\nu_{as}\text{ZrF}_k$ и обусловлено наличием циклических тримерных фрагментов.

При переходе к кристаллогидрату сдвиг линий $521 \rightarrow 544\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует об упрочнении связей Zr-F_k в Zr -полиэдрах. Присутствие полос $\nu\text{ZrF}_m(\Delta) \sim 490\text{ cm}^{-1}$ (ИК) и 476 cm^{-1} (КР) связано с наличием циклических тримерных фрагментов как в структуре безводного соединения, так и кристаллогидрата (таблица). Уширение и диффузность полос КР в области деформационных колебаний (диапазон $290\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) с участием концевых связей Zr-F_k можно объяснить разветвленной системой H -связей типа $\text{O-H} \dots \text{F}$ в структуре гидрата.

Таким образом, соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеет предположительно слоистое строение. Анионные слои, имеющие в составе трехчленные металлоциклы, чередуются с прослойками гидратированных катионов Na^+ . Неэквивалентные катионы натрия $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(2)$ связаны в аквакомплексы с разными гидратными числами. Атом $\text{Na}(1)$ имеет смешанное гидратно-фторидное, а $\text{Na}(2)$ — гидратное окружение. Избыточный ион F^- , по всей видимости, располагается в межслоевом пространстве и участвует в H -связях типа $\text{O-H} \dots \text{F}$.

Соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Механизм обезвоживания при переходе $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно описать

движением ионов $\text{Na}(2)$, лишенных своих водных лигандов H_2O , в положение, которое позволяет катионам связываться с концевыми атомами F анионного комплекса. Таким образом, в структуре $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катионы $\text{Na}(2)$ меняют свое окружение с гидратного на фторидное с КЧ, равным 6. При этом, вероятно, прослойка катионов $\text{Na}(1)$ со смешанным гидратно-фторидным окружением препятствует объединению Zr-полиэдров в кубооктаэдры.

В рентгенограмме $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит смещение первого дифракционного максимума до 9.37 \AA , что можно объяснить сближением анионных слоев в решетке частично обезвоженной фазы (рис. 1).

При частичной дегидратации $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ИК спектр последнего упрощается в области колебаний молекул H_2O (рис. 4, кривая *b*). Полосы ν_{OH} слабо связанных молекул H_2O в координации $\text{Na}(2)$ исчезают. Остаются только полосы колебаний молекул H_2O , координирующих катионы $\text{Na}(1)^+$. Проявляется симметричная широкая интенсивная полоса с максимумом при 3296 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям однотипных молекул H_2O , вовлеченных в прочные Н-связи О-Н...F. Присутствие одной полосы либраций воды при 780 cm^{-1} также подтверждает образование прочных Н-связей. Деформационное колебание δ_{NOH} проявляется в виде широкой полосы при 1640 cm^{-1} с высокочастотным плечом. Вероятно, молекулы H_2O в структуре соли испытывают сильное возмущающее действие ионов Na^+ [22].

Инфракрасные и спектры КР гидратов $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний аниона очень похожи, что подчеркивает близость строения их анионных подрешеток.

Выводы

Исследованы процессы дегидратации и термической устойчивости соединения $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур. Установлено, что в высоководном кристаллогидрате происходит разделение воды на два типа по температуре ее удаления из структуры. В результате частичной и полной дегидратации при нагревании соответственно до температур 115 и 215°C образуются промежуточная гидратная фаза состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и безводное соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$.

Методами колебательной спектроскопии изучено влияние гидратного числа внешнесферного катиона на строение анионной подрешетки кристаллогидратов состава $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12, 6$). Показано, что в кристаллогидратах реализуется схожее слоистое строение анионных подрешеток с КЧ Zr, равным 7. При полном обезвоживании и переходе в безводное соединение $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ происходит перестройка структуры в каркасную с увеличением КЧ Zr до 8. На основе квантово-химических

расчетов проведено отнесение полос в колебательных спектрах $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках государственного задания FWFN(0205)-2023-0003 Института химии ДВО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.-L. Adam. *J. Fluor. Chem.*, **107**, 265 (2001). DOI: 10.1016/S0022-1139(00)00368-7
- [2] Г.Н. Яковлев, Е.Ф. Мясоходов, Л.Д. Духовенская, В.И. Силян. *Радиохимия*, **21**(5), 687 (1979).
- [3] В.М. Ажажа, А.А. Андрийко, А.С. Бакай, С.В. Волков, С.В. Девяткин, А.Н. Довбня, С.Д. Лавриненко, А.А. Омельчук, Б.М. Широков. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, **86**(3), 134 (2005).
- [4] C.J. Barton, W.R. Grimes, H. Insley, R.E. Moore, R.E. Thoma. *J. Phys. Chem.*, **62**, 665 (1958). DOI: 10.1021/j150564a008
- [5] J.H. Burns, R.D. Ellison, H.A. Levy. *Acta Cryst.*, **B24** (2), 230 (1968). DOI: 10.1107/S0567740868002013
- [6] E.M. Moulakou. *Syntheses, caractérisations structurales et physico-chimiques de fluorures d'éléments tétravalents* (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2007). 167 p.
- [7] Ch.C. Underwood, C.D. McMillen, J.W. Kolis. *J. Chem. Crystallogr.*, **44**, 493 (2014). DOI: 10.1007/s10870-014-0532-4
- [8] А.В. Новоселова, Ю.М. Коренев, Ю.П. Симонов. *ДАН СССР*, **139** (4), 892 (1961).
- [9] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, В.Я. Кузнецов, Н.Л. Михайлова. *Журн. неорг. химии*, **47** (1), 119 (2002).
- [10] М.М. Годнева, В.Я. Кузнецов, М.П. Рыськина, В.В. Семущин, Н.Л. Михайлова. *Журн.неорг. химии*, **59**(8), 1071 (2014).
- [11] R.D. Shannon. *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S056773947600155
- [12] Y. Marcus. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(18), 2995 (1991). DOI: 10.1039/ft9918702995
- [13] 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
- [14] В.А. Логвиненко, Ф. Паулик, И. Паулик. *Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии* (Наука, Новосибирск, 1989).
- [15] M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Tressaud. *Chem. Rev.*, **115** (2), 1191 (2015). DOI: 10.1021/cr500173c
- [16] Е.И. Войт, Н.А. Диденко, К.Н. Галкин. *Опт. и спектр.*, **118** (1), 97 (2015). DOI: 10.7868/S0030403415010262
- [17] Е.И. Войт, Н.А. Диденко, К.А. Гайворонская. *Опт. и спектр.*, **124**(3), 333 (2018). DOI: 10.61011/OS.2024.06.58636.5910-24

- [18] I. Mansouri, D. Avignant. *J. Solid State Chem.*, **51**, 91 (1984). DOI: 10.1016/0022-4596(84)90319-014.
- [19] M.A. Saada, A. Hemon-Ribaud, V. Maisonneuve, L.S. Smiri, M. Leblanc. *Acta Cryst.*, **E59**, 131 (2003). DOI: 10.1107/S1600536803018567
- [20] E.A. Zhurova, B.A. Maximov, V.I. Simonov, B.P. Sobolev. *Kristallografiya*, **41**, 433 (1996). DOI: 10.1134/1.170440
- [21] T. Seki, K.Y. Chiang, C.X. Yu, M. Okuno, J. Hunger, Y. Nagata, M. Bonn. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (19), 8459 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01259
- [22] О.В. Сизова, В.И. Барановский. *Журн. структур. химии*, **29**(1), 168 (1988).