

УДК 548.736.5:546.161

**ОРИЕНТАЦИОННЫЙ БЕСПОРЯДОК В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
(NH₄)₃ZrF₇ И (NH₄)₃NbOF₆**

© 2008 А.А. Удовенко*, Н.М. Лапташ

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 13 июня 2007 г.

Методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре уточнены кристаллические структуры (NH₄)₃ZrF₇ (I) и (NH₄)₃NbOF₆ (II). Соединения изоструктурны и принадлежат к структурному типу эльпасолита: пр. гр. *F23*; $a(I) = 9,4185(3)$, $a(II) = 9,3371(5)$ Å; $V(I) = 835,50(5)$, $V(II) = 814,02(8)$ Å³; $Z = 4$; $R(I) = 0,0145$ и $R(II) = 0,0138$. Уточнение структур в пр. гр. *Fm3m* приводит к аномально коротким расстояниям X—X в пентагональной бипирамиде MX₇ (X = F, O). Атом кислорода в II идентифицирован по расстояниям Nb—X и занимает одну из аксиальных вершин бипирамиды. Атом Nb в II статистически распределен по позиции 24*f*, в то время как Zr в I располагается в центре симметрии. Пентагональная бипирамида MX₇ в I имеет 6 независимых ориентаций, а в II — 12. Одна из трех кристаллографически независимых аммонийных групп в структурах разупорядочена по шести или двенадцати эквивалентным ориентациям.

Ключевые слова: аммонийнофторидные комплексы циркония и ниобия, кристаллическая структура, пентагональная бипирамида, ориентационный беспорядок.

ВВЕДЕНИЕ

Аммонийнофторидные комплексы циркония и ниобия являются предшественниками для получения их оксидов. Впервые (NH₄)₃ZrF₇ [1] и (NH₄)₃NbOF₆ [2] были получены и описаны Мариньяком (Marignac) более 140 лет назад. Тогда же было высказано предположение об их изоморфности. Согласно Херсту и Тейлору (Hurst, Teylor) [3], (NH₄)₃ZrF₇ кристаллизуется в пространственной группе *Fm3m*, при этом в пентагональной бипирамиде, образованной семью атомами фтора, наблюдаются аномально короткие расстояния F—F (2,15 Å) при наличии 24 эквивалентных ориентаций этого аниона. Авторы [3] посчитали такие расстояния вполне разумными, основываясь на "аналогичных" расстояниях (2,36—2,91 Å) в моношапочной тригональной призме структуры K₂NbF₇ [4]. Попытка Горбуновой с соавторами [5] решить структуру (NH₄)₃NbOF₆ в пр. гр. *Fm3m* также привела к коротким расстояниям F(O)—F(O) (2,03 Å) в искаженной пентагональной бипирамиде, которые, по мнению авторов, являются аномально короткими, что требовало дальнейшего выяснения. Целью данного исследования явилось уточнение кристаллической структуры (NH₄)₃ZrF₇ и (NH₄)₃NbOF₆ методом рентгеновской дифракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оба комплекса (NH₄)₃ZrF₇ (I) и (NH₄)₃NbOF₆ (II) в виде хорошо ограненных монокристаллов в форме слегка деформированных октаэдров синтезированы из фторидных водных растворов соответствующих оксидов и HF при введении значительного (по крайней мере, двойного) избытка NH₄F. Следует отметить, что по данным химического анализа состав кристаллов (NH₄)₃ZrF₇ несколько не соответствовал полной стехиометрии в связи с частичным изоморф-

* E-mail: udovenko@ich.dvo.ru

ным замещением фторид-иона на гидроксид. Реальный их состав — $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{OH})_x\text{F}_{7-x}$ (в среднем $x = 0,3$). Содержание фтора определяли дистилляцией в виде H_2SiF_6 с последующим титрованием $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и с помощью фтор-селективного электрода. Для $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{OH})_{0,3}\text{F}_{6,7}$ рассчитано (в мас.%) F 45,85; найдено F $46,0 \pm 0,5$ (для $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ рассчитано F 47,80).

Рентгеновские эксперименты выполнены при температуре 297(1) К на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Сбор экспериментальных данных с кристаллов I и II проведен ω -сканированием с шагом $0,2^\circ$ и экспозицией по 20 с на один кадр тремя группами по 906 кадров при значениях углов $\varphi = 0, 90$ и 180° соответственно при расстоянии кристалл—детектор 45 мм.

Кристаллические структуры I и II с частными позициями для атомов M и N определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода H(1) и H(2) локализованы из разностного синтеза и уточнялись по одному (раздельно по координатным и тепловым параметрам) ограниченному массиву отражений ($2\theta_{\text{max}} \leq 46^\circ$) в изотропном приближении, а координаты атомов водорода разупорядоченной аммонийной группы были геометрически рассчитаны и не уточнялись. Далее было проведено дополнительное уточнение структур с выходом атомов M и N(3) из центров симметрии, что понизило R-фактор в II на 0,19 % за счет смещения атома Nb из позиции 4a в позицию 24f. Остальные атомы в процессе уточнения вернулись на исходные позиции.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [6]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [7]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры — в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3, а параметры водородных связей даны в табл. 4.

Дополнительную информацию, касающуюся структурных данных исследуемых комплексов, можно получить в информационном центре г. Карлсруе (Германия) по адресу: Karlsruhe, 763444 Eggenstein-Leopoldschaffen, Germany (fax: (49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) по требованию депозитных номеров 418095 для $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и 418096 для $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты обработки экспериментов I и II дают пять возможных пространственных групп кубической симметрии: $Fm\bar{3}m$ (№ 225), $F\bar{4}3m$ (№ 216), $F432$ (№ 209), $Fm3$ (№ 202) и $F23$ (№ 196). Из-за динамического беспорядка в расположении атомов фтора (кислорода) определенную трудность представляло выделение из множества пиков электронной плотности атомов лигандов, которые бы образовывали геометрически приемлемые полиэдры. Первые две группы при низких R-факторах (1,68 и 1,52 % для I и II соответственно) дают идентичные результаты, однако два расстояния X—X в пентагональной бипирамиде MX_7 неприемлемо укорочены (2,274 и 2,175 Å в I и II соответственно). Расстояния X—X заметно больше приведенных в работах [3, 5], где они соответственно равны 2,15 и 2,03 Å, но заметно меньше суммы ионных радиусов. Кроме того, в I наблюдался большой разброс в расстояниях $X_{\text{акс}}—X_{\text{эkv}}$ от 2,69 до 3,12 Å, что говорит о большой деформации полиэдра. Из трех оставшихся групп приемлемыми были только $F23$ и $F432$, однако в группе $F432$ уточнение шло неустойчиво с повышенным R-фактором. Поэтому мы остановились на нецентросимметричной группе $F23$, в которой атомы лигандов и атомы азота статистически расположены по трем позициям (см. табл. 2).

Уточнение структур I и II в группе $F23$ при уменьшенных значениях R-фактора привело к значительно лучшей геометрии полиэдров MX_7 (рис. 1, см. табл. 3), чем в высокосимметричной группе $Fm\bar{3}m$. Расстояния F(1A)—F(2) и F(1A)—F(2A) в экваториальной плоскости бипирамиды увеличились на 0,101 и 0,148 Å соответственно в I и II по сравнению с вариантом $Fm\bar{3}m$, а расстояния $X_{\text{акс}}—X_{\text{эkv}}$ уменьшались на 0,20 и 0,15 Å соответственно. Максимальный выход атомов из экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды в I уменьшился

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$
и $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$

Параметр	Значение	
Брутто-формула	$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$	$(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$
Молекулярная масса	278,35	277,03
Температура, К	297(2)	297(2)
Длина волны	MoK_α (0,71073 Å)	MoK_α (0,71073 Å)
Сингония, пространственная группа	Кубическая, $F23$	Кубическая, $F23$
a , Å	9,4185(3)	9,3371(5)
V , Å ³ ; Z	835,50(5); 4	814,02(8); 4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,213	2,274
μ , мм ⁻¹	1,387	1,477
$F(000)$	544	546
Форма кристалла — октаэдр	$a = 0,20$ мм	$a = 0,13$ мм
Область сбора данных, θ , град.	3,75—36,71	6,18—35,78
Интервалы индексов	$-15 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 11$, $-15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	5131	5118
Независимых отражений	372 [$R(\text{int}) = 0,0301$]	331 [$R(\text{int}) = 0,0302$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	372	331
Поглощение	По экв. отражениям	По экв. отражениям
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Переменных уточнения	30	30
GOOF	1,008	1,013
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0145$, $wR2 = 0,0373$	$R1 = 0,0138$, $wR2 = 0,0338$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0145$, $wR2 = 0,0373$	$R1 = 0,0138$, $wR2 = 0,0338$
Параметр Флэка	0,9(9)	0,7(9)
Коэффициент экстинкции	0,0006(2)	0,0354(5)
$\Delta\rho$ (min) и $\Delta\rho$ (max), e/Å ³	-0,254 и 0,435	-0,282 и 0,192

с 0,163 до 0,137 Å, а в II — 0,124 до 0,01 Å. Следовательно, в группе $F23$ координационные полиэдры Zr и Nb менее деформированы и характеризуются более приемлемыми расстояниями X—X (см. табл. 3), чем в группе $Fm\bar{3}m$. Близкий по геометрическим параметрам координационный полиэдр в форме пентагональной бипирамиды был обнаружен Стомбергом (Stomberg) [8] в структуре упорядоченного α - $\text{Na}_3[\text{NbOF}_6]$, кристаллизующегося в ромбической сингонии. Из рассмотрения этой структуры следует, что и в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ атом кислорода должен занимать одну из аксиальных вершин пентагональной бипирамиды, чему отвечает атом X(1) в позиции 24f. Смещение же атома Nb из центра симметрии в сторону аксиального атома X(1) на 0,14 Å идентифицирует его как кислород с расстоянием Nb—O 1,75 Å, которое аналогично соответствующему расстоянию в α - Na_3NbOF_6 (1,74 Å). Расположение атома кислорода в экваториальной плоскости приводит к завышенным расстояниям Nb—F(3) и Nb—F(3A) (2,22 Å).

Динамический беспорядок в расположении атомов лигандов по трем независимым позициям в структурах I и II приводит к шести независимым ориентациям пентагональной бипирамиды $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ и двенадцати ориентациям $[\text{NbOF}_6]^{3-}$: соответственно по две и четыре ориентации вдоль каждой оси ячейки (рис. 2). На рис. 3 показано одно из вероятных состояний структуры $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_7$, которое отражает строение ее домена.

Атомы азота в структурах I и II расположены по трем частным позициям. На разностной электронной плотности вокруг атомов N(1) и N(2) проявляются по четыре атома водорода, ко-

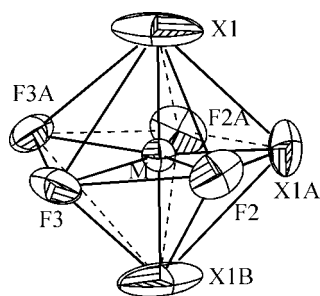


Рис. 1. Строение координационного полиэдра центрального атома в структурах I и II

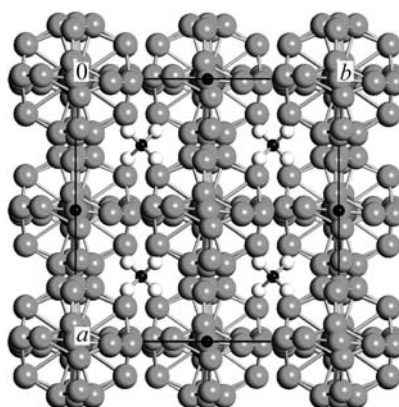


Рис. 2. Неупорядоченная кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_7$. Черные шарики — атомы N, светлые — H, серые светлые — X, темно-серые большего радиуса — атомы металла M

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры (\AA^2) в структурах $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (I) и $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ (II)*

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	U_{eq}
Zr	4a	1	0	0	0	0,027(1)
Nb	24f	0,16667	0,0152(1)	0	0	0,032(1)
N(1)	4c	1	0,25	0,25	0,25	0,048(1)
			0,25	0,25	0,25	0,049(1)
N(2)	4d	1	0,25	0,25	0,75	0,080(1)
			0,25	0,25	0,75	0,062(1)
N(3)	4b	1	0,5	0,5	0,5	0,068(1)
			0,5	0,5	0,5	0,063(1)
F(1)	24f	0,5	0	0	0,2095(1)	0,105(1)
X(1)	48h	0,16667	0	0	0,2027(1)	0,077(1)
			0,0130(2)	0,2056(2)	0,0642(2)	0,056(1)
F(2)	48h	0,16667	0,0015(2)	0,2027(1)	0,0601(1)	0,064(1)
			0,1313(2)	0,1886(2)	0,0121(1)	0,053(1)
F(3)	48h	0,16667	0,1265(1)	0,1867(2)	-0,0006(3)	0,074(1)
			0,196	0,196	0,196	0,090
H(1)	16e	1	0,196	0,196	0,196	0,087
			0,195	0,195	0,805	0,092
H(2)	16e	1	0,195	0,195	0,805	0,090
			0,424	0,462	0,462	0,120
H(31)	48h	0,08333	0,424	0,462	0,462	0,120
			0,576	0,462	0,462	0,120
H(32)	48h	0,08333	0,576	0,462	0,462	0,120
			0,5	0,598	0,484	0,056
H(33)	48h	0,08333	0,5	0,598	0,484	0,056
			0,5	0,482	0,598	0,056
H(34)	48h	0,08333	0,5	0,482	0,598	0,056
			0,5	0,482	0,598	0,056

* Параметры структуры II приведены во второй строчке.

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структурах I и II

Связь	d		Связь	d	
	I	II		I	II
M—O(1)	—	1,751(1)	F(1)—F(1A)	2,791(1)	2,676(1)
M—F(1)	1,973(1) ×3	2,034(1)	F(1)—F(2)	2,746(2)	2,725(1)
M—F(1A)	—	1,898(1)	F(1)—F(2A)	2,917(2)	2,744(1)
M—F(2)	2,033(2) ×2	1,980(1)	F(1)—F(3)	3,007(2)	2,835(2)
M—F(2A)	—	1,978(1)	F(1)—F(3A)	2,853(2)	2,827(2)
M—F(3)	2,167(2) ×2	2,111(1)	F(1B)—F(2A)	2,746(2)	2,725(2)
M—F(3A)	—	2,110(1)	F(1B*)—F(3)	2,853(2)	2,827(2)
F(1B)—F(1A)	2,791(1)	2,676(1)	F(1B)—F(3A)	3,007(2)	2,835(2)
F(1B)—F(2)	2,917(2)	2,744(1)	F(2)—F(3)	2,493(3)	2,412(2)
F(1A)—F(2A)	2,375(2)	2,314(1)	F(2A)—F(3A)	2,493(3)	2,412(2)
F(1A)—F(2)	2,375(2)	2,314(1)	F(3)—F(3A)	2,484(4)	2,362(2)
N(1)—F(3) ×2	2,570(2)	2,665(2)	N(3)—F(1) ×3	2,736(1)	2,776(1)
N(1)—F(2) ×2	2,867(2)	2,954(3)	N(3)—F(2) ×2	2,840(2)	2,832(1)
N(2)—F(3) ×2	2,771(2)	2,675(2)	N(3)—F(3) ×2	3,185(2)	3,155(2)
N(2)—F(2) ×2	3,062(2)	2,975(3)			
Угол	ω		Угол	ω	
	I	II		I	II
F(1)MF(1A)	90	85,71(1)	F(1B)MF(3A)	93,02(3)	94,01(6)
F(1)MF(2)	86,55(6)	85,49(9)	F(1A)MF(2)	72,70(6)	73,24(3)
F(1)MF(2A)	93,45(6)	86,28(9)	F(1A)MF(2A)	72,70(6)	73,28(3)
F(1)MF(3)	93,02(3)	86,30(6)	F(1A)MF(3)	145,03(5)	144,99(4)
F(1)MF(3A)	86,98(3)	85,99(9)	F(1A)MF(3A)	145,03(5)	144,92(3)
F(1)MF(1B)	180	180	F(2)MF(3)	72,73(8)	72,18(5)
F(1B)MF(1A)	90	94,29(1)	F(2)MF(3A)	141,66(8)	139,75(5)
F(1B)MF(2)	93,45(6)	94,51(9)	F(2A)MF(3A)	72,73(8)	72,21(5)
F(1B)MF(2A)	86,55(6)	93,72(9)	F(2A)MF(3)	141,66(8)	139,96(5)
F(1B)MF(3)	86,98(3)	93,70(6)	F(3)MF(3A)	69,9(1)	68,05(6)

* F(1B) = O(1) в структуре II.

торые образуют правильные тетраэдры $[\text{NH}_4]^+$. А вот вокруг атома N(3) пики электронной плотности атомов Н образуют правильный октаэдр, что свидетельствует о разупорядочении этой группы. Этот же факт был отмечен и в [3] и характерен для всех аммонийных фтороэल्पасолитов, исследованных нами ранее [9]. В структуре эльпасолита один из аммонийных тетраэдров находится в центре октаэдра, сформированного ближайшими шестью атомами фтора. В такой конфигурации нельзя одновременно приблизить все четыре связи N—Н аммонийной группы к шести ионам фтора на одинаково минимально возможные расстояния, чтобы сформировались четыре равноценных связи N—Н...F. Ситуация подобна динамическому ориентационному беспорядку в кристалле NH_4I [10,11], где для описания равновесной кристаллической структуры предлагается несколько возможных моделей, различие между которыми заключается в количестве рассматриваемых связей N—Н...I, имеющих одинаковую длину. Однако, если рассматривать равновесную анионную упаковку структуры $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_7$ (см. рис. 3), то правильное октаэдрическое окружение аммонийного тетраэдра отсутствует (см. табл. 3). Но в данном

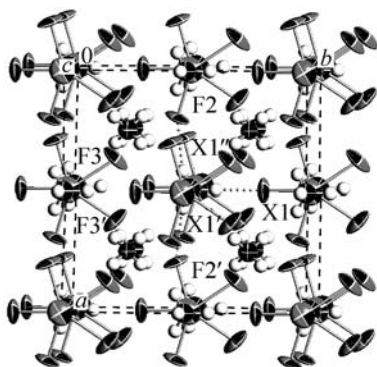


Рис. 3 (слева). Одно из вероятных состояний ориентационного беспорядка в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_7$

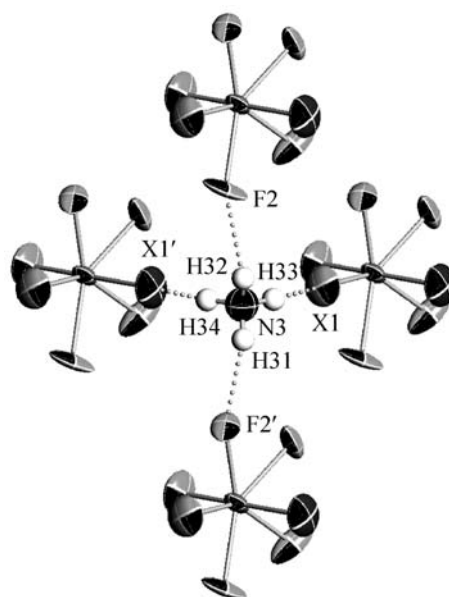


Рис. 4 (справа). Фрагмент равновесной структуры $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_7$ со схемой водородных связей $\text{N}(3)\text{—H}\cdots\text{X}$

случае можно однозначно геометрически рассчитать координаты атомов водорода одной из двух возможных ориентаций аммонийного тетраэдра (см. табл. 2, рис. 4), которые образовали бы прочные водородные связи с двумя атомами F(2) и двумя атомами X(1) (см. табл. 4). Всего в разупорядоченной структуре $(\text{NH}_4)_3\text{MX}_7$ аммонийная группа $[\text{N}(3)\text{H}_4]^+$ имеет 6 (достаточное число для воспроизведения наблюдаемого беспорядка) или 12 (максимальное число) эквивалентных ориентаций, а каждая вершина наблюдаемого водородного октаэдра есть результат суперпозиции электронной плотности от четырех атомов водорода ($2\text{H}(33)+2\text{H}(34)$).

В описываемых структурах ориентации аммонийных тетраэдров $[\text{N}(3)\text{H}_4]^+$ и ориентации пентагональных бипирамид $[\text{MX}_7]^{3-}$ находятся во взаимной зависимости, так как они образуют между собой довольно прочные водородные связи (см. табл. 4). Данные ЯМР ^1H и ^{19}F свидетельствуют о значительном межионном диполь-дипольном взаимодействии протон—фтор в $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [12]. При комнатной температуре динамика анионной подрешетки характеризуется изотропным вращением ионов $[\text{ZrF}_7]^{2-}$, которая через вращение вокруг оси C_3 при понижении

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II

Связь	$d, \text{Å}$						$\omega, \text{град.}$	
	N—H		N—F		H—F		NHF	
	I	II	I	II	I	II	I	II
N(1)—H(1)...F(3) $\times 2$	0,88	0,87	2,570(2)	2,665(6)	1,84	1,94	139	140
N(1)—H(1)...F(2) $\times 2$	0,88	0,87	2,867(2)	2,954(7)	2,13	2,22	141	142
N(2)—H(2)...F(3) $\times 2$	0,90	0,89	2,771(2)	2,675(6)	2,04	1,94	138	139
N(2)—H(2)...F(2) $\times 2$	0,90	0,89	3,061(2)	2,975(7)	2,32	2,23	140	142
N(3)—H(31)...F(2)	0,88	0,87	2,840(1)	2,832(3)	2,09	2,10	144	141
N(3)—H(32)...F(2')	0,88	0,87	2,832(1)	2,832(3)	2,13	2,11	138	140
N(3)—H(33)...X(1)	0,94	0,93	2,736(1)	2,776(1)	1,82	1,87	166	166
N(3)—H(34)...X(2)*	0,94	0,93	2,736(1)	2,776(1)	1,82	1,87	164	164

* X = F в структуре I и F(O) в II.

температуры переходит к жесткому состоянию [13]. Недавние поляризационно-оптические [14] и калориметрические [15] исследования $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ показали, что соединение испытывает фазовые переходы типа порядок—беспорядок при понижении температуры из кубической в тетрагональную и далее моноклинную фазу с соответствующими изменениями энтропии $R\ln 2,7$ и $R\ln 38,3$. Для объяснения такой большой величины изменения энтропии необходимо знание кристаллической структуры низкотемпературной искаженной фазы, однако попытка определения структур I и II при низких температурах оказалась безуспешной. Дифракционная картина представляла собою наложение дифракций от многих доменов различных ориентаций пониженной симметрии, которая не имитировала монокристалл, а структура кристалла II становится модулированной с векторами модуляции $\mathbf{q}_1 = 1/4\mathbf{a}^*$, $\mathbf{q}_2 = 1/4\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{q}_3 = 1/4\mathbf{c}^*$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные структурные исследования $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ показывают, что изучаемые соединения изоструктурны, кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе $F23$ и изоструктурны только в первом приближении. Незначительное отклонение от изоструктурности I и II состоит в смещении Nb из центра симметрии по октаэдру, что позволило идентифицировать атом O по короткому расстоянию Nb—X в отдельной ориентации полиэдра. Установлено, что атом кислорода II, как и в $\alpha\text{-Na}_3[\text{NbOF}_6]$, занимает аксиальную вершину в пентагональной бипирамиде. Использование нецентросимметричной группы позволило решить проблему аномально коротких расстояний X—X в пентагональной бипирамиде в случае выбора центросимметричной группы $Fm3m$. Кристаллографический фтор-кислородный беспорядок в $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ есть результат ориентационного динамического беспорядка, присущего обоим комплексам. Позиционный беспорядок в расположении атомов лигандов дает 6 ориентаций пентагональной бипирамиды $[\text{MX}_7]^{3-}$ в $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и 12 ориентаций в $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, а беспорядок в расположении атомов водорода в окружении N(3) дает 6 (достаточное число) или 12 (максимальное число) ориентаций аммонийного тетраэдра $[\text{N}(3)\text{H}_4]^+$. Принимая во внимание одинаковый мотив упаковки строительных единиц в структуре исследуемых комплексов и эльпасолитов (“упорядоченных перовскитов” [16]) и характер разупорядочения чередующихся анионов (будь то октаэдр или пентагональная бипирамида) и тетраэдрических аммонийных групп в высокосимметричной кубической решетке, считаем, что представленные структуры можно смело отнести к структурному типу эльпасолита (или, по крайней мере, к эльпасолито-подобным).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marignac M.C.* // Ann. Chim. Phys. – 1860. – **60**. – P. 257 – 307.
2. *Marignac M.C.* // Ibid. – 1866. – **8**. – P. 5 – 44.
3. *Hurst H.J., Taylor J.C.* // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 417 – 421.
4. *Brown G.M., Walker L.A.* // Ibid. – 1966. – **20**. – P. 220 – 229.
5. *Горбунова Ю.Е., Пахомов В.И., Кузнецов В.Г., Ковалева Е.С.* // Тез. докл. III Всесоюз. симп. по химии неорган. фторидов. – Одесса, 1972. – С. 60.
6. *Bruker* (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART Sistem. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
7. *Sheldrick G.M.* (1998), SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
8. *Stomberg R.* // Acta Chem. Scand. – 1983. – **A37**. – P. 453 – 459.
9. *Udovenko A.A., Laptash N.M., Maslennikova I.G.* // J. Fluorine Chem. – 2003. – **124**. – P. 5 – 15.
10. *Seymour R.S., Pryor A.W.* // Acta Crystallogr. – 1970 – **B26**. – P. 1487 – 1491.
11. *Paasch M., McIntyre G.J., Reehuis M. et al.* // Z. Phys. – 1996. – **B99**. – P. 339 – 344.
12. *Pintar M., Lahajar G., Slivnic J.* // Mol. Phys. – 1967. – **12**. – P. 117 – 123.
13. *Тарасов В.П., Буслаев Ю.А.* // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**. – С. 930 – 932.
14. *Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Жогаль А.Л.* // Физика твердого тела. – 2007. – **49**, № 5. – С. 908 – 912.
15. *Фокина В.Д., Флеров И.Н., Горев М.В. и др.* // Там же. – № 8. – С. 1475 – 1479.
16. *Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S. et al.* // Mater. Sci. Eng. – 1998. – **R24**. – P. 81 – 151.