


Научная статья

УДК 66.091.1:(546.681+546.682)'161

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_232_06_4

EDN: FOZPOR

Новый метод получения кубических фторидных пирохлоров индия(III) и галлия(III)

Р.Л. Давидович , В.Б. Логвинова, Е.Б. Меркулов, Е.И. Войт

Рувен Лейзерович Давидович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Вера Богдановна Логвинова

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия,
logvinova@ich.dvo.ru,
<https://orcid.org/0009-0002-2162-8326>

Евгений Борисович Меркулов

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
merkulov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9698-5454>

Елена Ивановна Войт

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
evoit@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Аннотация. Разработан новый простой метод получения кубических фторидных пирохлоров индия(III) и галлия(III), основанный на применении в качестве прекурсоров впервые синтезированных комплексных фторидов $Cs[Cu(H_2O)_4]InF_6$ и $Cs[Cu(H_2O)_4]GaF_6$ и их дегидратации в статической атмосфере воздуха в интервале температур 20–160 °С в течение 25–30 мин. Разработанный метод имеет значительные преимущества по сравнению с существующими методами получения фторидных пирохлоров, использующими твердофазные реакции исходных компонентов с одновременным их фторированием газообразным F_2 при 450–600 °С в течение 6–10 ч или взаимодействие соответствующей смеси компонентов в запаянных серебряных, платиновых или золотых трубках в интервале температур 600–1000 °С в течение 8–10 дней с последующим закаливанием.

Ключевые слова: фторидный пирохлор, метод получения, комплексные фториды, индий(III), галлий(III), дегидратация, прекурсор

Для цитирования: Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Меркулов Е.Б., Войт Е.И. Новый метод получения кубических фторидных пирохлоров индия(III) и галлия(III) // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С. 45–54. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_4.

Благодарности. Авторы благодарят старшего инженера Л.В. Теплухину за съемку дифрактограмм.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2022-0001 Института химии ДВО РАН.

Original article

A new method of receiving cubic fluoride pyrochlores of indium(III) and gallium(III)

R.L. Davidovich, V.B. Logvinova, E.B. Merkulov, E.I. Voit

Ruven L. Davidovich

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Vera B. Logvinova

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
logvinova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0002-2162-8326>

Evgenii B. Merkulov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
merkulov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9698-5454>

Elena I. Voit

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
evoit@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Abstract. A new simple method has been developed for receiving cubic indium(III) and gallium(III) fluoride pyrochlores based on the use of the newly synthesized complex fluorides $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ and $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ as precursors and their dehydration in a static air atmosphere in the temperature range 20–160 °C within 25–30 minutes. The developed method has significant advantages over existing methods for the production of fluoride pyrochlores, using solid-phase reactions of the initial components with their simultaneous fluorination with gaseous F_2 at 450–600 °C for 6–10 hours or interaction of the corresponding mixture of components in sealed

silver, platinum or gold tubes in the temperature range of 600–1000 °C for 8–10 days followed by quenching.

Keywords: fluoride pyrochlore, preparation method, complex fluorides, indium(III), gallium(III), dehydration, precursor

For citation: Davidovich R.L., Logvinova V.B., Merkulov E.B., Voit E.I. A new method of receiving cubic fluoride pyrochlores of indium(III) and gallium(III). *Vestnik of the FEB RAS.* 2023;(6):45-54. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_4.

Acknowledgments. The authors thank senior engineer L.V. Teplukhina for taking the diffractograms.

Funding. This work was performed within the state assignment for the Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences (project N 0265-2022-0001).

Введение

Соединения общей формулы $A^I B^{II} M^{III} F_6$ ($A^I = K, Rb, Cs$; $B^{II} = Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Pd$; $M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Sc, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Rh$) образуют семейство фторидных пироклоров. Сведения о фторидных пироклорах индия(III) и галлия(III) ограниченные [1, 2].

Фторидные пироклоры индия(III) и галлия(III) могут найти применение при изготовлении материалов для электронной промышленности, в качестве матриц для фиксации радионуклидов и индикаторов геохимических процессов.

Большая группа кубических гранецентрированных соединений $AM^{II}M^{III}F_6$ ($A = K, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn$; $M^{III} = Al, Ga, Cr, Fe, V$) впервые получена в [3] нагреванием стехиометрической смеси фторидов AHF_2 , MF_2 и MF_3 в инертной атмосфере при 600–1000 °C. Определены параметры элементарных ячеек синтезированных соединений, которые аналогичны параметрам минерала пироклора. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии, пространственной группе $Fd\bar{3}m$ ($Z = 8$), структурный тип $RbNiCrF_6$ [4].

В работе [5] сообщено о получении высокотемпературным синтезом и фторированием образцов газообразным F_2 фторидных пироклоров $A^I B^{II} M^{III} F_6$ ($A^I = K, Rb, Cs$; $B^{II} = Ag, Cu$; $M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Sc, Fe, Co, Mn, Rh$), в том числе фторидных пироклоров индия(III) $CsCuInF_6$ и галлия(III) $CsCuGaF_6$.

Фторидные пироклоры с катионом Cs^+ кристаллизуются в кубической сингонии, структурный тип $RbNiCrF_6$ [4]. Синтезированы и исследованы кубические фторидные пироклоры типа $CsZnMF_6$ с трехвалентными катионами $M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Rh$ [6], $CsPdMF_6$ с $M^{III} = Al, Ga, In, Sc, Fe, Mo, Rh$ [7] и $CsBMF_6$ с $B = Mn^{II}$ соответственно Ni^{II} и $M^{III} = Ga, Fe, Rh, Sc, In, Tl, Rh$ [8], определены их рентгенографические характеристики.

Результаты рентгеноструктурного монокристалльного исследования кубических пироклоров $CsMgGaF_6$, $CsM^{II}V^{III}F_6$ ($M^{II} = Mn, Zn$), $CsM^{II}Fe^{III}F_6$ ($M^{II} = Mn, Cu, Zn$) приведены в [9]. Кубические фторидные пироклоры имеют кристаллическую структуру, аналогичную структуре пироклора, образованную из октаэдрических групп M_2F_6 , связанных вершинами в трехмерную сеть.

Кубические фторидные пироклоры получают высокотемпературным твердофазным синтезом. Хотя условия получения отдельных групп фторидных пироклоров незначительно различаются, общим для них является проведение

твердофазной реакции при высоких температурах с применением газообразного фтора и фтористого водорода в качестве фторирующих агентов.

Соединения CsZnAlF_6 , CsZnGaF_6 , CsZnInF_6 , CsZnTlF_6 и CsZnScF_6 получены фторированием газообразным F_2 тщательно растертой смеси CsCl , ZnF_2 и MF_3 при ~ 500 °С в течение 6–8 ч, а соединения CsZnTiF_6 , CsZnVF_6 , CsZnMnF_6 и CsZnRhF_6 – закаливанием аналогичной смеси компонентов при 400–700 °С в течение 2–10 дней в запаянной золотой трубке [6].

Кубические фторидные пирокхлоры $\text{CsM}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Zn}$), $\text{CsM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$) для проведения рентгеноструктурных исследований были синтезированы твердофазной реакцией из бинарных фторидов [9]. Эквивалентное отношение плотно растертых компонентов сначала нагревали в открытой платиновой ампуле при 150–200 °С в токе HF в течение нескольких часов и затем после сварки ампулы длительное время закачивали (8 дней по 12 ч при 600–1000 °С). Затем медленно снижали температуру (5–50 °/ч) и по достижении 400 °С быстро охлаждали [9].

Целью исследования являлась разработка нового метода получения кубических фторидных пирокхлоров индия(III) и галлия(III), который использовал бы более низкие температуры синтеза, исключал применение токсичных фторирующих реагентов и упростил процесс проведения реакции. Эта цель достигнута применением в качестве прекурсоров для получения фторидных пирокхлоров индия(III) и галлия(III) впервые синтезированных и структурно исследованных комплексных фторидов $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$, которые подвергали дегидратации в статических условиях воздуха в интервале температур 20–160 °С в течение 25–30 мин.

Экспериментальная часть

Синтез. Исходными веществами для синтеза фторидных пирокхлоров In(III) и Ga(III) служили комплексные фториды $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$, синтезированные путем взаимодействия MF ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соответственно (реактивы марки ч.д.а. «Химреактив») в водном растворе HF (40 % «Химреактив») при мольных отношениях компонентов 2–3:1:1. Полученные растворы упаривали на водяной бане до небольшого объема и оставляли для изотермической кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом, промывали небольшим количеством охлажденной воды и сушили на воздухе в течение нескольких часов [10].

Рентгенографические исследования. Дифрактограммы порошков исходных соединений и полученных продуктов дегидратации снимали на рентгеновском дифрактометре STOE STADI P по стандартной методике. Индивидуальность полученных соединений устанавливали методами рентгенофазового анализа путем сравнения их экспериментальных дифрактограмм с теоретической рентгенограммой структуры $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ (CIF файл ICSD номер 433130), а также методом ИК спектроскопии. Теоретическую рентгенограмму $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ рассчитывали с помощью программы VESTA-3 [11]. Данные для расчета взяты из CIF файла структуры соединения $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ (ICSD номер 433130).

ИК спектроскопия. ИК спектры исходных веществ и полученных продуктов дегидратации зарегистрированы на спектрометре SHIMADZU IRTracer-100 с

приставкой НПВО Quest в диапазоне 390–4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} с поликристаллических образцов.

Термогравиметрическое исследование. Термогравиметрическое исследование соединений $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ проводили на дериватографе Q1500 в открытом платиновом тигле. Масса навески соединений составляла ~400 мг, скорость нагревания 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы для рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии продуктов дегидратации исходных соединений получены нагреванием 200 мг вещества при 110 $^\circ\text{C}$ до прекращения изменения массы (85–90 мин). Убыль массы совпадала с данными термогравиметрического исследования.

Результаты и обсуждение

В работе [10] описаны впервые синтезированные комплексные фториды индия(III) со смешанными катионами щелочных металлов, аммония и двухвалентным катионом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ состава $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1$) ($\text{M} - \text{Rb}$ (I), Cs (II), NH_4 (III)) и исследованы их кристаллические структуры, имеющие полимерное цепочечное строение. Соединение III кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P1$, а соединения I и II образуют моноклинные кристаллы, относящиеся соответственно к пр. гр. $P2_1/c$ и $C2/c$. Соединения I–III имеют одинаковую кристаллическую структуру, образованную соответственно катионами Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ , комплексными катионами $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, слегка искаженными октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$ и молекулами кристаллизационной H_2O . Координационно ненасыщенные катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, присоединяя по одному атому F от соседних InF_6 групп, формируют искаженные октаэдрические группы $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$. Посредством мостиковых атомов F катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ поочередно объединяются в анионные зигзагообразные полимерные цепи $\{-\text{F}-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{F}-\text{InF}_6-\text{F}-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{F}-\}_\infty$, являющиеся основой кристаллических структур полученных соединений. Фрагмент анионной полимерной цепи в структурах I–III представлен на рис. 1.

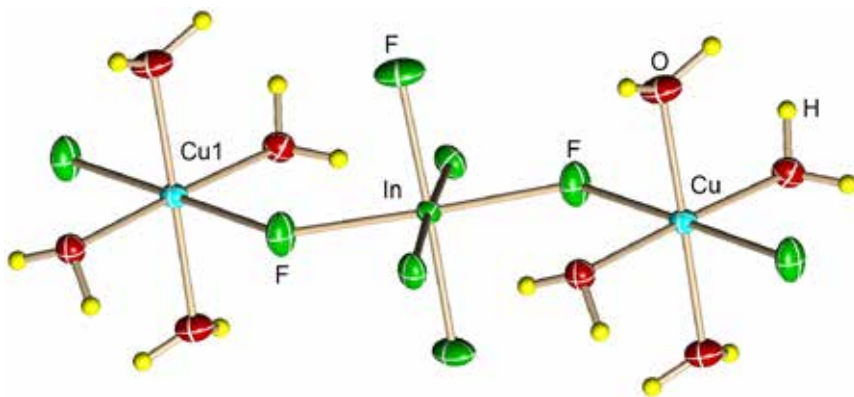


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$

Анализ синтезированных комплексных соединений индия(III) и галлия(III) со смешанными одновалентными и двухвалентным катионом $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ показал, что их состав без учета координированных и кристаллизационных молекул H_2O сходен с составом фторидных пирохлоров. Предположили, если удалить молекулы

H_2O из координационной сферы катиона $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и при этом соединения не будут разлагаться, то должны образоваться безводные соединения, по составу сходные с составом фторидных пирохлоров.

Для проверки сделанного предположения выбраны соединения $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ (**1**) и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ (**2**), так как большинство полученных фторидных пирохлоров являются соединениями с катионом Cs^+ . Дифрактограммы исходных соединений $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$, а также теоретическая рентгенограмма структуры $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ (CIF файл ICSD № 433130) приведены на рис. 2. По результатам рентгенографического исследования комплексное соединение $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ изотипно $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ [10].

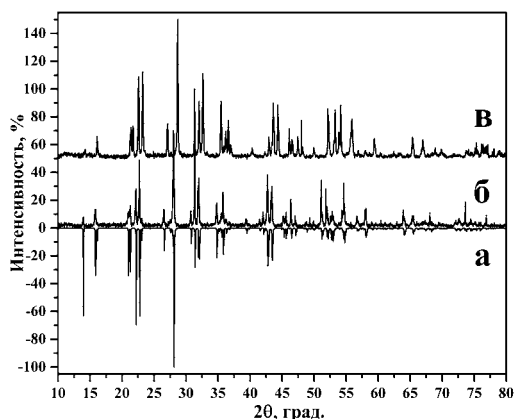


Рис. 2. Дифрактограммы исходных соединений: *а* – теоретическая $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$, *б* – экспериментальная $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$, *в* – экспериментальная $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$

ИК спектры изотипных соединений $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ идентичны (рис. 3, *а*, *б*). В спектре $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний молекул H_2O при 3095 и 1564 cm^{-1} соответственно, входящих в состав катиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Хорошо выражены в ИК спектре $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ либрационные колебания молекул воды с максимумами при 786 и 656 cm^{-1} , что подтверждает образование прочных водородных связей в структуре. В ИК спектре $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ аналогичные полосы лежат при 3102, 1558, 790 и 662 cm^{-1} . Ниже по частоте в ИК спектре $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ проявляются две полосы с максимумами при 464 и 401 cm^{-1} , отвечающие асимметричному растяжению связей In–F аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$. Интенсивность последней полосы усилена вкладом валентного колебания $\nu_{\text{as}} \text{Cu}-\text{O}$ катиона. В ИК спектре $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ аналогичные полосы лежат немного выше по частоте при 485, 422 cm^{-1} , что обусловлено более прочными связями Ga–F в ионе $[\text{GaF}_6]^{3-}$ по сравнению со связями In–F в $[\text{InF}_6]^{3-}$.

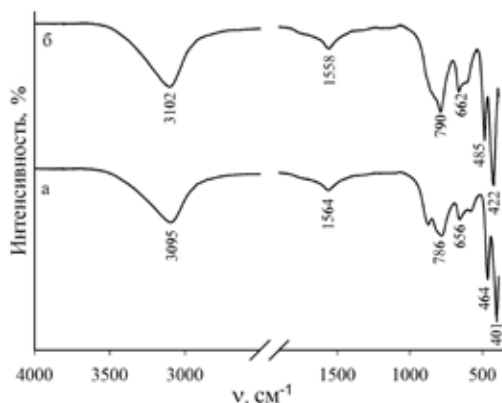


Рис. 3. ИК спектры: *а* – $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$, *б* – $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$

Предварительные термические исследования $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ на дериватографе показали, что дегидратация соединений протекает в интервале температур 80–140 °C и что в результате удаления молекул H_2O из исходных соединений образуются безводные соединения, о чем свидетельствуют результаты рентгенографического и ИК спектроскопического анализа образовавшихся остатков дегидратации.

Характер термогравиметрического поведения исходных соединений **1** и **2** представлен на рис. 4, *а*, *б*. Дегидратация соединений **1** и **2** происходит в одну стадию: $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ начинается при 80 °С, $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ – при 100 °С. На дериватограммах соединений **1** и **2** глубокие эндотермические эффекты в интервале температур 100–160 °С с максимумом при 140 °С связаны с удалением из координированного атомом Cu четырех молекул воды. Экспериментально найденная в указанном температурном интервале убыль массы соединений **1** и **2**, соответствующая этим эффектам, равна 14,7 и 16,2 % соответственно, что согласуется с расчетными значениями убыли массы для четырех молекул H_2O из соединений **1** и **2** в 14,45 и 15,93 % соответственно.

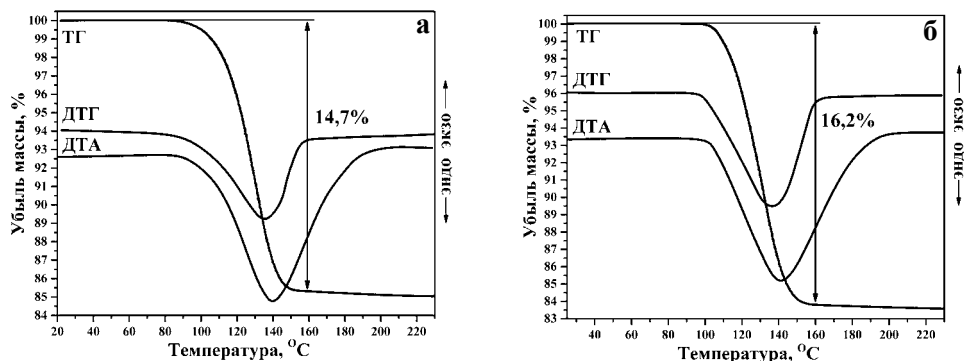


Рис. 4. Дериватограммы: *а* – $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$, *б* – $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$

На кривых убыли массы дериватограмм исследованных соединений **1** и **2** (рис. 4) в области 140–230 °С (после удаления молекул воды) присутствуют площадки, относящиеся к образовавшимся соединениям CsCuInF_6 и CsCuGaF_6 , идентифицированным методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.

На рисунках 5, 6 приведены теоретические и экспериментальные рентгенограммы продуктов дегидратации исходных соединений $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$. На основании сравнения экспериментальных дифрактограмм образцов, полученных дегидратацией соединений $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6$ и $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{GaF}_6$ при 110 °С в течение 85–90 мин (рис. 5, 6), с теоретическими

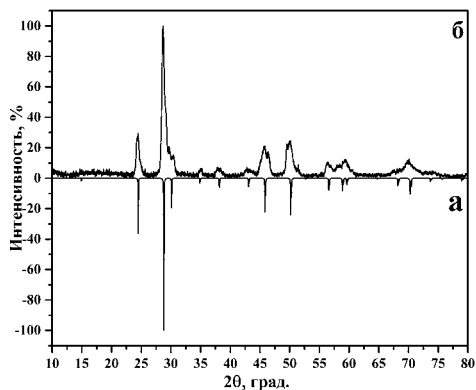


Рис. 5. Дифрактограммы CsCuInF_6 : *а* – теоретическая, *б* – экспериментальная

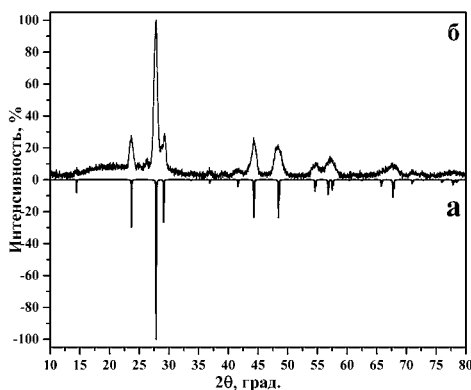


Рис. 6. Дифрактограммы CsCuGaF_6 : *а* – теоретическая, *б* – экспериментальная

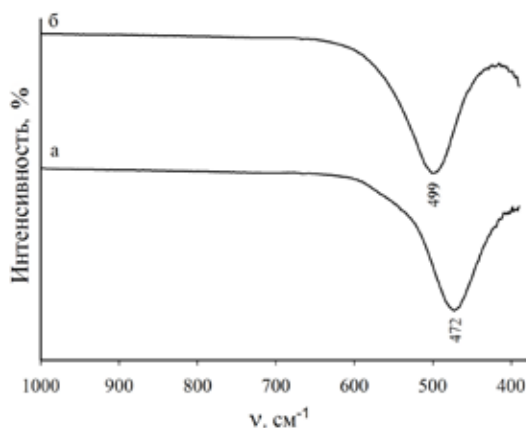


Рис. 7. ИК спектры соединений: *a* – CsCuInF₆, *б* – CsCuGaF₆

которых отсутствуют характеристические полосы колебания молекул H₂O (рис. 7, *a*, *б*). Интенсивная полоса при 472 см⁻¹ в ИК спектре CsCuInF₆ относится к валентному вырожденному колебанию ν₃ октаэдрического аниона [InF₆]³⁻. В ИК спектре CsCuGaF₆ эта полоса лежит при 499 см⁻¹.

Образование соединений CsCuInF₆ и CsCuGaF₆ путем дегидратации Cs[Cu(H₂O)₄]InF₆ и Cs[Cu(H₂O)₄]GaF₆ можно представить следующим образом. Соединения Cs[Cu(H₂O)₄]InF₆ и Cs[Cu(H₂O)₄]GaF₆ имеют полимерное цепочное строение (рис. 1). В полимерной цепи структуры **1** и **2** катионы [Cu(H₂O)₄]²⁺ и анионы [InF₆]³⁻, [GaF₆]³⁻ альтернативно объединяются в анионные зигзагообразные полимерные цепи {–F–Cu(H₂O)₄–F–In(Ga)F₄–F–Cu(H₂O)₄–F–}⁻_∞, формирующие кристаллические структуры исходных соединений.

В полимерных цепях структуры **1** и **2** освободившиеся позиции у катионов Cu²⁺ после удаления координированных молекул H₂O занимают атомы F соседних полимерных цепей, и тем самым образуется трехмерная сеть структуры полученных фторидных пирохлоров CsCuInF₆ и CsCuGaF₆.

Заключение

Разработан новый простой метод получения кубических фторидных пирохлоров индия(III) и галлия(III) CsCuInF₆ и CsCuGaF₆ путем дегидратации впервые синтезированных комплексных фторидов Cs[Cu(H₂O)₄]InF₆ и Cs[Cu(H₂O)₄]GaF₆ в статической атмосфере воздуха в интервале температур 20–160 °С в течение 25–30 мин. По сравнению с существующими методами получения фторидных пирохлоров, основанными на высокотемпературном синтезе и фторировании образцов газообразным F₂, разработанный метод имеет существенные преимущества: использует значительно более низкие температуры синтеза, исключает применение токсичных фторирующих реагентов и значительно упрощает процесс проведения реакции. Разработанный метод может быть применен для получения новых фторидных пирохлоров.

На разработанный метод получения фторидных пирохлоров индия CsCuInF₆ или галлия CsCuGaF₆ получен патент (Способ получения фторидных пирохлоров

рентгенограммами кубических пирохлоров CsCuInF₆ (CIF файл ICSD 9279, *a* = 10,62 Å [5]) и CsCuGaF₆ (CIF файл CCDC 7221421, *a* = 10,28 Å [3]), а также исходя из результатов дегидратации соединений **1** и **2** (убыль массы) сделано заключение, что образующиеся в результате дегидратации соединений **1** и **2** образцы являются кубическими фторидными пирохлорами CsCuInF₆ и CsCuGaF₆. Образование безводных соединений CsCuInF₆ и CsCuGaF₆ при дегидратации Cs[Cu(H₂O)₄]InF₆ и Cs[Cu(H₂O)₄]GaF₆ соответственно отражается в их ИК спектрах, в которых отсутствуют характеристические полосы колебания молекул H₂O (рис. 7, *a*, *б*). Интенсивная полоса при 472 см⁻¹ в ИК спектре CsCuInF₆ относится к валентному вырожденному колебанию ν₃ октаэдрического аниона [InF₆]³⁻. В ИК спектре CsCuGaF₆ эта полоса лежит при 499 см⁻¹.

индия CsCuInF₆ или галлия CsCuGaF₆: пат. № 2781423 РФ / Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Меркулов Е.Б., Войт Е.И., Теплухина Л.В.; заявл. 10.02.2022; опубл. 11.10.2022, Бюл. № 29. 13 с.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III) // *Rev. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 36, N 3. P 105–133.
2. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of gallium(III) // *Rev. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 37, N 3/4. P. 147–184.
3. Babel D., Pausewang G., Viebahn W. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AM₂X₆: Der RbNiCrF₆-Typ // *Z. Naturforsch.* 1967. T. 22B. S. 1219–1220.
4. Babel D. Die Struktur RbNiCrF₆-Typs und ihre Beziehung zur Pyrochlorstruktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1972. T. 387, N 2. S. 161–178.
5. Hoppe R., Jesse R. Quaternäre Fluoride mit zweiwertigem Kupfer: M^ICu^{II}M^{III}F₆ (M^I: Cs, Rb, K und M^{III}: Al, Ga, In, Tl, Sc, Fe, Co, Mn, Rh) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. T. 402, N 1. S. 29–38.
6. Jesse R., Hoppe R. Zur Kenntnis des RbNiCrF₆-Typs. III [1, 2] Neue Fluoride des Typs CsZnMF₆ mit M=Al, Ga, In, Tl, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Rh // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1977. T. 428, N 1. S. 83–90.
7. Jesse R., Hoppe R. Zur Kenntnis des RbNiCrF₆-Typs, IV [1, 2] Neue Fluoride des Typs CsPdMF₆ mit M = Al, Ga, In und Sc, Fe, Mo, Rh // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1977. T. 428, N 1. S. 91–96.
8. Jesse R., Hoppe R. Zur Kenntnis des RbNiCrF₆-Typs. V [1, 2, 3] Neue Fluoride CsBMF₆ mit B=Mn^{II} bzw. Ni^{II} und M=Ga, Fe, Rh bzw. Sc, In, Tl, Rh // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1977. T. 428, N 1. S. 97–102.
9. Baum E., Dahlke P., Kaiser V., Molinier M., Schmidt R.E., Pebler J., Massa W., Babel D. On the crystal structure of pyrochloros: Mössbauer spectra of orthorhombic CsFe₂F₆ and X-ray single crystal studies of the cubic compounds CsM^{II}V^{III}F₆ (M^{II} = Mn, Zn), CsM^{II}Fe^{III}F₆ (M^{II} = Mn, Cu, Zn), and Cs₄Cu₃V₃O₂F₁₉ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. T. 632, N 14. S. 2244–2250.
10. Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Шилов Г.В. Кристаллическая структура новых комплексных фторидов индия(III) M[Cu(H₂O)₄]InF₆·nH₂O (M = Rb, Cs, NH₄; n = 0, 1) // *Журн. структурн. химии.* 2018. Т. 59, № 3. С. 674–678.
11. Momma K., Izumi F. VESTA-3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44, N 6. P. 1272–1276. DOI: 10.1107/s0021889811038970.

REFERENCES

1. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III). *Reviews in Inorganic Chemistry.* 2016;36(3):105-133.
2. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of gallium(III). *Reviews in Inorganic Chemistry.* 2017;37(3/4):147-184.
3. Babel D., Pausewang G., Viebahn W. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AM₂X₆: Der RbNiCrF₆-Typ. *Zeitschrift für Naturforschung.* 1967;22B:1219-1220.
4. Babel D. Die Struktur RbNiCrF₆-Typs und ihre Beziehung zur Pyrochlorstruktur. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1972;387(2):161-178.
5. Hoppe R., Jesse R. Quaternäre Fluoride mit zweiwertigem Kupfer: M^ICu^{II}M^{III}F₆ (M^I: Cs, Rb, K und M^{III}: Al, Ga, In, Tl, Sc, Fe, Co, Mn, Rh). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1973;402(1):29-38.
6. Jesse R., Hoppe R. Zur Kenntnis des RbNiCrF₆-Typs. III [1, 2] Neue Fluoride des Typs CsZnMF₆ mit M=Al, Ga, In, Tl, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Rh. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1977;428(1):83-90.
7. Jesse R., Hoppe R. Zur Kenntnis des RbNiCrF₆-Typs. IV [1, 2] Neue Fluoride des Typs CsPdMF₆ mit M=Al, Ga, In und Sc, Fe, Mo, Rh. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1977;428(1):91-96.
8. Jesse R., Hoppe R. Zur Kenntnis des RbNiCrF₆-Typs. V [1, 2, 3] Neue Fluoride CsBMF₆ mit B = Mn^{II} bzw. Ni^{II} und M = Ga, Fe, Rh bzw. Sc, In, Tl, Rh. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1977;428(1):97-102.

9. Baum E., Dahlke P., Kaiser V., Molinier M., Schmidt R.E., Pebler J., Massa W., Babel D. On the crystal structure of pyrochlores: Mössbauer spectra of orthorhombic CsFe_2F_6 and X-ray single crystal studies of the cubic compounds CsMgGaF_6 , $\text{CsM}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Zn}$), $\text{CsM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cu, Zn}$), and $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2006;632(14):2244-2250.

10. Davidovich R.L., Udovenko A.A., Logvinova V.B., Tkachev V.V., Shilov G.V. Kristallicheskaya struktura novykh kompleksnykh ftoridov indiya(III) $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs, NH}_4$; $n = 0, 1$) = [Crystal structure of new fluoride complexes of indium(III) $\text{M}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{InF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs, NH}_4$; $n = 0, 1$)]. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. 2018;59(3):674-678. (In Russ.).

11. Momma K., Izumi F. VESTA-3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. 2011;44(6):1272-1276. DOI: 10.1107/s0021889811038970.

