

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОФТОРИДА И ФТОРИДА БАРИЯ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. Лугинина¹, П. П. Федоров¹, С. В. Кузнецов¹,
М. Н. Маякова¹, В. В. Воронов¹, А. Е. Баранчиков²

¹Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

ppf@lst.gpi.ru

Приводятся результаты исследования взаимодействия водных растворов нитрата бария и фтористоводородной кислоты. Обнаружено, что при взаимодействии независимо от стехиометрии и концентрации исходных растворов образуется гидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Фторид бария формируется при использовании в качестве осадителя раствора NH_4F или при взаимодействии BaCO_3 с раствором HF . Методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены фазовый состав и морфология частиц.

Ключевые слова: нанофториды, фторид бария, гидрофторид бария.

1. Введение

Нанофториды — активно развивающаяся в последние годы область научных исследований [1, 2]. Нанофториды представляют интерес как катализаторы, материалы фотоники, в т.ч., прекурсоры лазерной и сцинтилляционной керамики и материалы для биомедицинских приложений. Керамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ характеризуется повышенным световыходом люминесценции по сравнению с монокристаллами [3, 4]. При получении нанофторидов щелочноземельных металлов, легированных редкоземельными ионами, путем соосаждения из нитратных растворов фтористоводородной кислотой с успехом синтезируются твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$, R — редкоземельный элемент [5]. Однако попытки синтеза твердых растворов на основе фторида бария терпели неудачу: синтезировался практически чистый фтористый барий в смеси с фазами номинального состава $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ [6-8]. Одним из возможных объяснений этой аномалии может быть образование на первой стадии синтеза вместо фторида бария, обладающего высокой изоморфной емкостью по отношению к редкоземельным ионам, гидрофторида $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Данная работа направлена на проверку этого предположения.

Гидрофториды бария, содержащие в своем составе комплексные анионы $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$, известны давно. Первое сообщение о сольватации фторида бария жидким фтористым водородом было сделано Джейч и Кэди в 1952 году [9]. Моногидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ (или BaHF_3) синтезирован Клиффордом и Моррисом в 1957 году, индивидуальность соединения подтверждена химическим анализом [10].

Икрами и Николаевым при исследовании системы $\text{HF}-\text{BaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ были получены гидрофториды следующего состава: $\text{BaF}_2 \cdot n\text{HF}$ ($n = 1; 3; 4, 5$) [11]. На основании исследований методами ИК-спектроскопии и рефрактометрии [12, 13] было установлено, что гидрофториды бария образуются за счет сильной водородной связи типа $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$, что приводит к образованию ионов $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$. Рефрактометрические исследования показали, что водородная связь в моногидрофториде бария более сильная, чем в жидком HF , но слабее,

чем в KHF_2 . На основании анализа спектров ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ установлено, что в его структуре имеются анионы HF_2^- и F^- [14, 15].

Механизм образования гидрофторидов в жидком фтористом водороде и его водных растворах различен [16]. Жидкий фтористый водород — чрезвычайно кислый растворитель, и ионные фториды диссоциируют в нем с образованием фторид-ионов, что приводит к смещению равновесия самоионизации HF в сторону образования полимерных анионов $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$, которые с катионом бария образуют гидрофториды. Образование гидрофторидов в водных растворах возможно благодаря процессу автокомплексообразования, при котором образуются ионы H_3O^+ и $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$. Число присоединенных молекул HF в образующихся гидрофторидах возрастает с увеличением концентрации фтористого водорода в растворе.

Более детально изучен моногидрофторид бария, для него определена кристаллическая структура. $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/m$ [17, 18].

Изучению термической устойчивости и кинетики разложения гидрофторидов бария посвящен цикл работ [19, 20]. Методом термогравиметрического анализа установлено, что гидрофториды бария ступенчато разлагаются, не плавясь. Температура разложения $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ составляет 224°C . При разложении гидрофторидов бария $\text{BaF}_2 \cdot n\text{HF}$ ($n = 3$ и $4,5$) обнаружено существование ранее неизвестного соединения $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$.

Авторами [21] сообщается о синтезе соединения $\text{BaF}_2 \cdot 6\text{HF}$, которое кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P62c$. Соединение содержит в своем составе анионы H_3F_4^- .

Исследования гидрофторидов бария интересны с теоретической точки зрения, так как с ними связаны проблемы, касающиеся механизма сольватации BaF_2 фторсодержащими растворителями, закономерностей строения гидрофторидов и природы химической связи в них. С практической точки зрения они представляют интерес как прекурсоры фторида бария. Фторид бария в виде монокристаллов применяется в различных областях оптической техники благодаря высокой оптической прозрачности в диапазоне $0.13\text{--}14$ мкм [22], как «быстрый» сцинтиллятор в физике высоких энергий [4, 23]. Присутствие во фториде бария следов кислородных примесей ухудшает его оптические и сцинтилляционные свойства. Для удаления кислородсодержащих примесей фторид бария подвергают термообработке во фторирующей атмосфере. Использование гидрофторида бария в качестве прекурсора обеспечивает термообработку в атмосфере HF , выделяющегося при его разложении, и получение фторида бария без кислородсодержащих примесей.

Методы синтеза гидрофторидов бария сводятся в основном к использованию реакций взаимодействия BaF_2 с раствором фтористого водорода или безводным HF [16]. Возможен также синтез путем термического разложения гидрофторидов с большим содержанием HF . Согласно изотерме растворимости $\text{HF}\text{--}\text{BaF}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ [11] из концентрированной фтористоводородной кислоты и ее растворов возможен лишь синтез гидрофторида состава $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. В работе [24] сообщается о синтезе гидрофторида состава $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$ при взаимодействии карбоната бария с концентрированной фтористоводородной кислотой. Вывод о составе гидрофторида сделан на основании исследования термодинамических характеристик. Индивидуальность соединения не подтверждена химическим и рентгенофазовым анализом. Этими же авторами методом калориметрии определена энтальпия процесса взаимодействия гидрофторидов $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ и $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$ с азотной кислотой. В литературе отсутствуют данные о систематическом исследовании взаимодействия растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой.

Целью настоящей работы является исследование процесса синтеза гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$ взаимодействием растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой, разработка и оптимизация режимов гидрофторидного синтеза фторида бария.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$ использовали следующие методы:

- взаимодействие водных растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой;
- взаимодействие фтористоводородной кислоты с фторидом бария, полученным осаждением фторидом аммония из водных растворов нитрата бария;
- взаимодействие пульпы карбоната бария (Т:Ж=1:1) с фтористоводородной кислотой.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали нитрат бария «ос.ч. 12-2», карбонат бария «ос.ч. 7-4», фтористоводородную кислоту «ос.ч. 27-5», фторид аммония марки «х.ч.», бидистиллированную воду. Синтез осуществляли на установке синтеза периодического действия. Основными узлами установки синтеза являются: реактор с мешалкой, дозаторы подачи исходных растворов. Все емкости изготовлены из полипропилена.

Синтез гидрофторида бария по всем трем методам проводили в две стадии. На первой стадии использовали стехиометрическое количество фторирующего реагента (раствор фтористоводородной кислоты или фторида аммония), соответствующее получению фторида бария. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали. Осадок промывали разбавленным раствором фтористоводородной кислоты.

На второй стадии отмытый осадок после первой стадии переводили в гидрофторид бария, используя концентрированную фтористоводородную кислоту, избыток которой определяли по изотерме растворимости $HF-BaF_2-H_2O$.

Отфильтрованный осадок перегружали в чашку из фторопласта-4 и осуществляли сушку на воздухе при $30 \div 35$ °С под зеркальными лампами накаливания типа ИКЗ. Высокотемпературную обработку осадка проводили в платиновом тигле в печи СНОЛ при температуре 500 °С.

Фазовый состав порошков после первой и второй стадии контролировали рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-4М в геометрии Брегга-Брентано в режиме непрерывного сканирования сцинтилляционным счетчиком со скоростью 2 градуса в минуту на $Cu(K\alpha)$ излучении. Расчет параметров ячейки проводили в программе POWDER 2.0.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q1500 D в платиновых тиглях при скорости нагрева 10 град/мин.

Размер и форму частиц порошка после первой и второй стадии контролировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40-38-50.

ИК-спектры получены на ИК Фурье спектрометре «ИНФРАЛЮМ ФТ-08» в области $400-3400$ cm^{-1} . Образцы готовились в виде таблеток с KBr.

Содержание фтористого водорода во влажных осадках, в пробах после сушки и прокалки (после растворения навески в горячей воде) определяли титриметрическим методом с использованием 0.1 М раствора гидроксида калия в присутствии фенолфталеина. В интервале содержаний HF от 0.5 до 5.0 масс.% включительно и от 5.0 до 30.0 масс.% доверительные границы относительной суммарной погрешности составляют 6.2% и 4.3%, соответственно, при доверительной вероятности 0.95.

3. Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние на процесс взаимодействия водных растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой концентрации, порядка подачи исходных реагентов, избытка фтористоводородной кислоты относительно стехиометрии на BaF_2 , продолжительности перемешивания. Параметры проведенных синтезов и результаты химического анализа приведены в таблице 1. Во всех опытах, за исключением 597 и 598, осаждение вели путем прикапывания растворов, по завершении которого перемешивали суспензию в течение 3 часов, («медленный» синтез). В опытах 597 и 598 проводили «быстрый» синтез, при котором перемешивание заканчивали после прикапывания, осадок отделяли декантацией маточного раствора и не промывали.

При «медленном» синтезе во всех опытах на первой стадии осаждается гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$, не зависимо от концентрации и избытка фтористоводородной кислоты. Индивидуальность синтезированного гидрофторида подтверждена РФА, таблица 2, рис. 1д. Химический анализ показал заниженное содержание HF в отмытом осадке после первой стадии относительно теоретического в $BaF_2 \cdot HF$ (10.26 масс.%). При использовании стехиометрического количества фтористоводородной кислоты, рассчитанного по уравнению реакции получения фторида бария (опыты 469, 606 и 609), содержание HF в осадке ниже по сравнению с образцами, полученными при избытке фтористоводородной кислоты. Пониженное содержание HF в отмытом осадке, по-видимому, обусловлено инконгруэнтным растворением гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$ в воде.

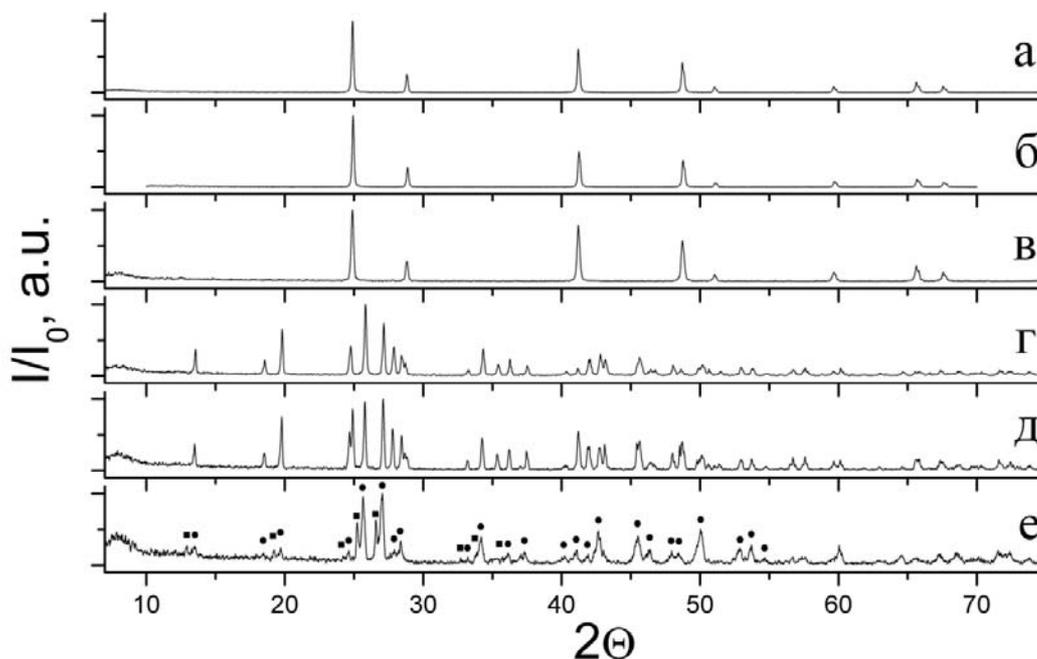


РИС. 1. Рентгенограммы образцов после сушки при 30 °С: а) образец 604 после первой стадии синтеза, б) образец 383 после первой стадии синтеза, в) образец 383 после термообработки при 500 °С. Кругами помечены рефлексы $BaF_2 \cdot HF$, квадратами – рефлексы не идентифицированной второй фазы, г) образец 383 после второй стадии синтеза, д) образец 382 после первой стадии синтеза е) образец 597 после первой стадии синтеза

ТАБЛИЦА 1. Параметры проведения синтезов и результаты химического анализа

№ опыта	1 стадия синтеза							2 стадия синтеза	
	концентрация реактивов, М			избыток фторид. реактива от стехиом. на BaF_2 , %	содержание HF в общем растворе реагентов, масс. %	содержание HF в высуш. осадке, %	потери при прокалке высуш. осадка, %	содержание HF в высуш. осадке, %	потери при прокалке высуш. осадка, %
	$Ba(NO_3)_2$	HF	NH_4F						
469**	0.2	3.0	-	0	1.1	9.4	10.2	Второй стадии нет	-
606**	0.3	5.0	-	0	1.3	9.4	10.4	10.2	10.6
597** быстрый синтез	0.2	3.0	-	0	1.1	9.1	10.1	10.2	10.5
380**	0.3	3.0	-	100	1.7	9.9	10.6	10.3	10.8
378**	0.3	6.5	-	100	2.0	9.9	10.5	10.5	11.0
381**	0.2	3.0	-	200	1.8	10.0	10.6	10.3	10.6
382**	0.3	3.0	-	200	2.3	10.0	10.4	10.2	10.5
609*	0.3	5.0	-	0	1.3	9.5	10.5	10.2	10.5
596* быстрый синтез	0.2	3.0	-	0	1.1	9.3	10.3	10.2	10.4
598* быстрый синтез	0.2	3.0	-	0	1.1	9.1	10.4	10.3	10.7
384*	0.2	26.0	-	200	2.3	10.0	10.4	10.3	10.4
386*	0.2	26.0	-	500	5.8	10,1	10.6	10.4	10.7
388*	0.8	26.0		200	12	9.7	10.4	10.2	10.4
383**	0.2	-	1.0	0	-	0	0.5	10.3	10.6
604*	$BaCO_3$: $H_2O=1:1$	13.0	-	0	-	0.2	0.7	10.3	10.7

Примечание: * - обратный порядок подачи реагентов (фторирующий агент в раствор соли бария), ** - прямой порядок (раствор соли бария во фторирующий агент)

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгенофазового анализа

Номер образца	Идентификация образца	Кристаллическая решетка	Параметры элементарной ячейки, Å
604 а	однофазный: BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1961$
381 п	однофазный, BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1914$
383 а	однофазный, BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1961$
382 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.290, b = 4.302,$ $c = 4.975, \beta = 115.48$
382 б	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.290, b = 4.302,$ $c = 4.975, \beta = 115.48$
378 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.290, b = 4.302,$ $c = 4.975, \beta = 115.48$
606 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.271, b = 4.289$ $c = 4.967, \beta = 115.46$
609 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.278, b = 4.304$ $c = 4.969, \beta = 115.39$
597 а быстрый синтез	двухфазный: BaF ₂ ·HF, вторая фаза не идентифицирована	Моноклинная	$a = 7.307$ $b = 4.308$ $c = 4.983$ $\beta = 115.47$
598 а быстрый синтез	двухфазный: первая фаза - моноклинная, вторая фаза не идентифицирована	Моноклинная	$a = 4.993$ $b = 4.320$ $c = 6.853$ $\beta = 105.66$
606 о	однофазный, BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1904$
609 м	однофазный, Ba(NO ₃) ₂	Кубическая	$a = 8.100$

Примечание:

а – высушенный образец после первой стадии синтеза

б – высушенный образец после второй стадии синтеза

п – прокаленный образец после второй стадии синтеза

о – образец после первой стадии синтеза, отмытый большим количеством воды

м – порошок, полученный после испарения при 35 °С маточного раствора после первой стадии

В связи с отсутствием литературных данных о растворимости $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в воде, были проведены дополнительные эксперименты. Высушенные осадки гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, полученные после первой (опыты 606 и 609) и второй стадии (опыт 386), индивидуальность которых подтверждена РФА, растворяли в воде при 20°C в течение двух суток. Согласно проведенным исследованиям растворимость $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в воде составляет 0.424 г в $100\text{ г H}_2\text{O}$. Анализ рентгенограмм не растворившегося осадка, высушенного при 30°C , свидетельствует об образовании фторида бария, таблица 2.

При «быстром» синтезе на первой стадии получают двухфазные осадки, рис. 1е. Основная фаза образца 597а проиндицирована в моноклинной сингонии, она соответствует гидрофториду $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ (карточка № 76-1301 базы данных JCPDS). Вторую фазу проиндицировать не удалось. При обратном порядке подачи реагентов (опыт 598, прикапывание раствора фтористоводородной кислоты в раствор нитрата бария) осадок начинает выпадать лишь через ~ 20 минут после окончания прикапывания. Основная фаза образца 598а проиндицирована в моноклинной сингонии, но она по параметрам элементарной ячейки не соответствует фазе $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Содержание HF в не отмытых осадках на 1.1% ниже теоретического в $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$.

В ИК-спектрах высушенных осадков проявляются характеристические колебания иона HF_2^- , рис. 2. Полоса деформационного колебания иона HF_2^- имеет дублетное расщепление $1158, 1183\text{ см}^{-1}$, полоса $1630\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентному асимметричному колебанию иона HF_2^- . Идентичность ИК-спектров высушенных осадков после первой и второй стадий синтеза литературным данным [12] также свидетельствует об образовании гидрофторида $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$.

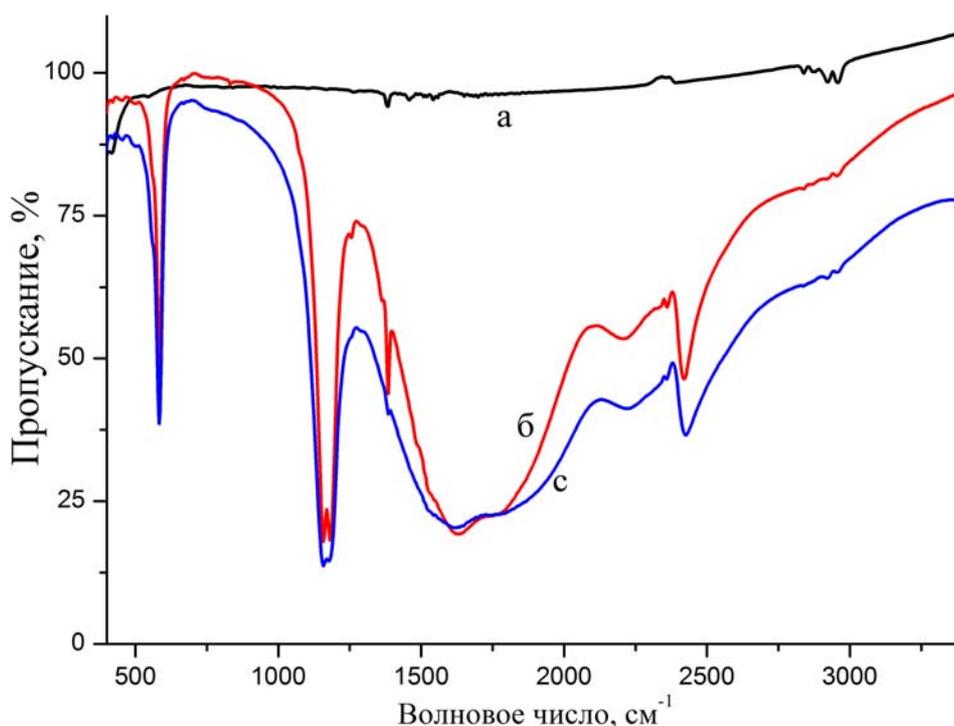


Рис. 2. ИК-спектры образцов: а) образец 598 после второй стадии, прокаленный при 500°C , б) образец 598 после первой стадии, высушенный при 30°C , в) образец 598 после второй стадии, высушенный при 30°C

На рисунке 3 приведены результаты РЭМ порошков после первой стадии, синтезированных с использованием избытка фтористоводородной кислоты (опыты 382, 386, 388).

Как видно из рисунков, порошок состоит из длиннопризматических частиц, длина которых увеличивается от 15 до 100 мкм с возрастанием концентрации реагентов от 3 до 26 и от 0.2 до 0.8 М, соответственно HF и Ba(NO₃)₂. Такую же форму имеют частицы осадка полученного при использовании стехиометрического количества фтористоводородной кислоты (опыты 597 и 598), рис. 4. Поскольку эти опыты отличаются только порядком подачи реагентов, видно, что при прямом порядке подачи реагентов (прикапывание раствора нитрата бария в раствор фтористоводородной кислоты, опыт 597) частицы крупнее в ~4 раза, чем при обратном порядке. Форма осаждаемых частиц нехарактерна для кристаллов кубической сингонии, что также подтверждает образование гидрофторида бария.

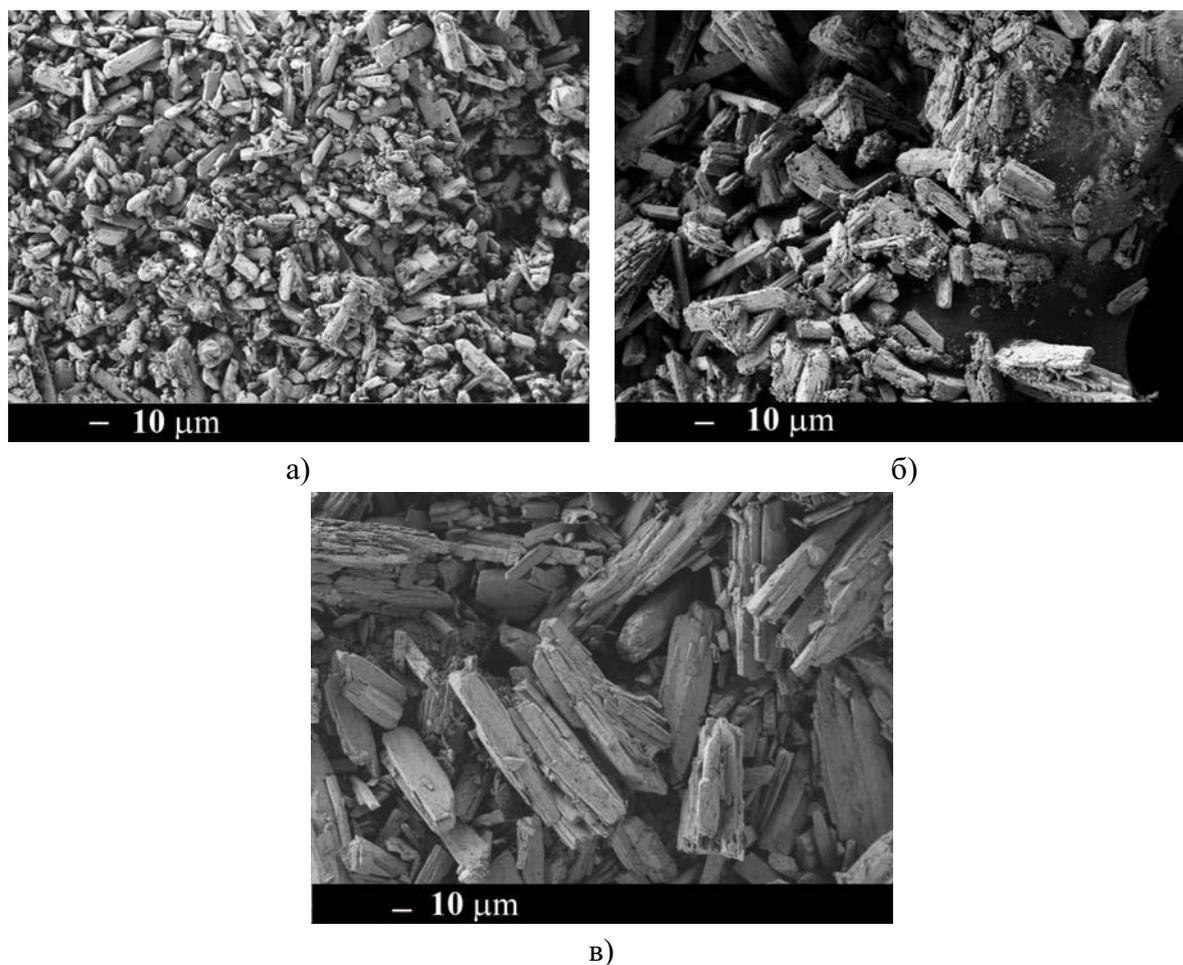


РИС. 3. Изображение РЭМ образцов после первой стадии синтеза в зависимости от концентрации реагентов: а) опыт 382, б) опыт 386; в) опыт 388

Избыток фтористоводородной кислоты и концентрация реагентов сильно влияют на выход осадка после первой стадии. При использовании стехиометрического количества фтористоводородной кислоты из разбавленных растворов выход осадка не превышает 10 % от теоретического. Выход возрастает до 60 % при использовании концентрированной фтористоводородной кислоты в избытке равном 200 %. При таких же условиях выход возрастает до 68 % при увеличении концентрации нитрата бария до 0.8 М (опыт 388). Для достижения указанной концентрации раствора нитрата бария опыт проводился при температуре 80 °С.

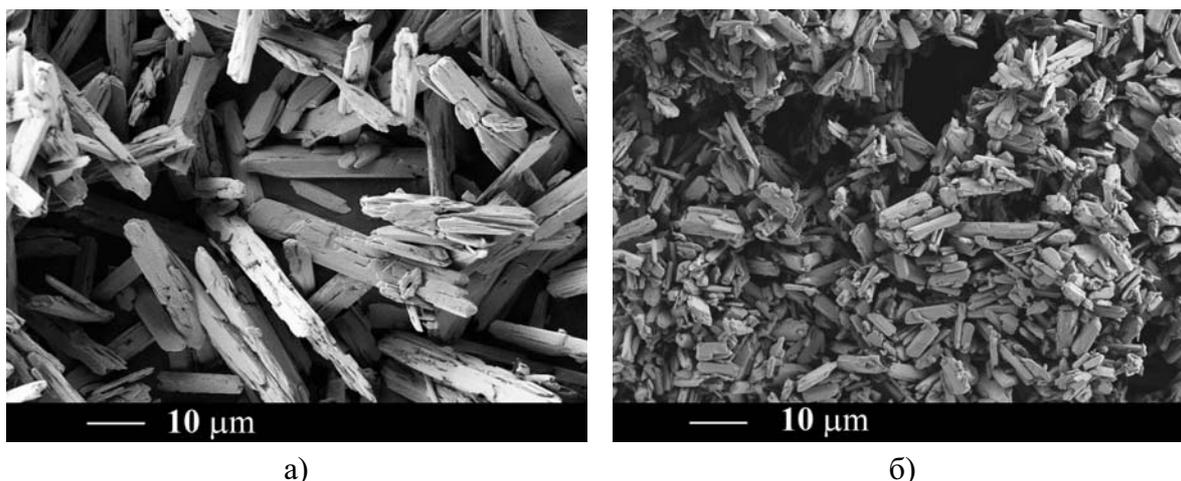


РИС. 4. Изображение РЭМ порошков после первой стадии синтеза в зависимости от порядка подачи реагентов: а) прямой порядок (опыт 597), б) обратный порядок (опыт 598)

Анализ рентгенограммы порошка, полученного испарением маточного раствора после 1 стадии синтеза при температуре 35 °С (опыт 609), свидетельствует о том, что образец однофазный и является нитратом бария (карточка № 35-1378 базы данных JCPDS), таблица 2. Количество полученного нитрата бария после испарения маточного раствора составило 89.7 % от исходного нитрата бария, поданного на синтез.

Образование гидрофторида бария в водном растворе с содержанием HF 1 ÷ 6 масс.% (табл. 1) находится в противоречии с данными по растворимости в системе HF-BaF₂-H₂O [11], согласно которым соединение BaF₂·HF образуется при концентрации HF в водном растворе от 18.44 до 49.83 масс.%. По-видимому, важнейшую роль в процессе играет нитрат бария — соль сильной кислородсодержащей кислоты. В литературе имеются сведения о взаимодействии оксосолей сильных кислот с HF с образованием смешанных солей типа M₂(NO₃)HF₂ (M=K, NH₄) или MH₂XO_y·zHF (M=K, Cs; XO_y=PO₄, PO₃) за счет образования водородной связи F—H · · O [25]. Образующиеся соли неустойчивы в маточном растворе. Нам не удалось идентифицировать новые фазы, выделенные при «быстром» синтезе на первой стадии. Но весьма вероятно, что образование гидрофторида бария BaF₂·HF при взаимодействии растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой происходит через подобное неустойчивое промежуточное соединение.

Образование гидрофторида бария вместо фторида на первой стадии осаждения из нитратных растворов может объяснить аномалию, наблюдаемую при синтезе нанофторидов M_{1-x}R_xF_{2+x} из водных растворов [4-8]. Фторид бария, кристаллизующийся в кубической сингонии (пр. гр. *Fm3m*), обладает высокой изоморфной емкостью к фторидам редкоземельных элементов и легко образует гетеровалентные твердые растворы Ba_{1-x}R_xF_{2+x}. При этом компенсация заряда осуществляется за счет внедрения дополнительных фтор-ионов в решетку типа флюорита. Структура BaF₂·HF не представляет таких кристаллохимических возможностей, и, по-видимому, не захватывает ионы РЗЭ.

Гидрофториды кальция и стронция обладают значительно меньшей устойчивостью, чем гидрофторид бария, поэтому при взаимодействии растворов нитратов кальция и стронция с фтористоводородной кислотой наблюдается образование их фторидов. Такой характер взаимодействия делает возможным синтез твердых растворов M_{1-x}R_xF_{2+x} (M = Ca, Sr) в указанных условиях.

Для получения осадков фтористого бария из нитратных растворов можно использовать другой фторирующий агент, а именно — фторид аммония.

На рис. 5а представлен снимок РЭМ высушенного при 35 °С порошка, полученного после первой стадии синтеза взаимодействием растворов нитрата бария и фторида аммония. При использовании фторида аммония образуются частицы другой морфологии — кубической формы. Рентгенограмма порошка и рассчитанный параметр $a=6.196\text{Å}$ подтверждают образование фторида бария (рис. 1б, таблица 2).

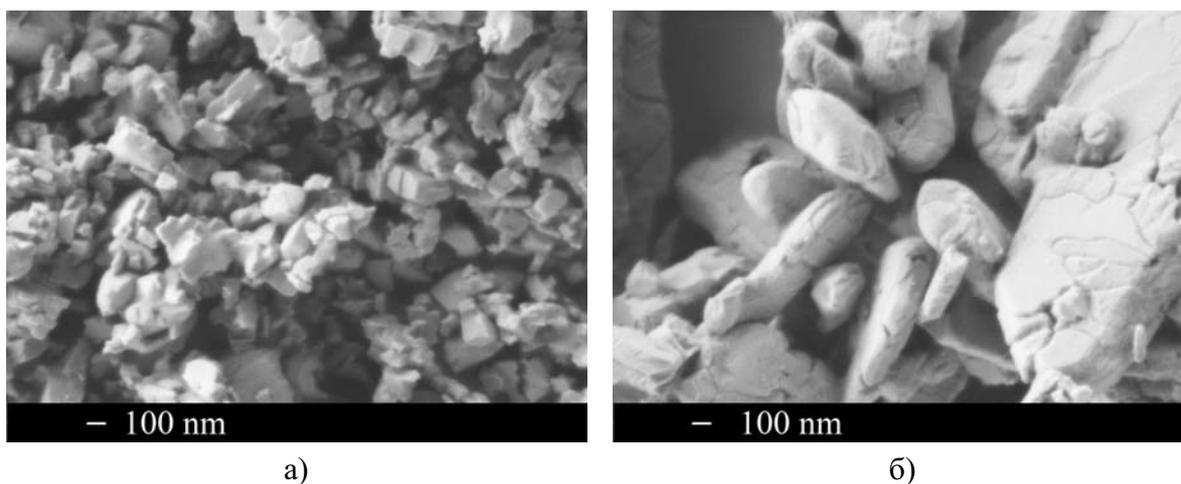


Рис. 5. Изображение РЭМ порошков, полученных взаимодействием растворов нитрата бария и фторида аммония: а) после первой стадии синтеза, высушенного при 35 °С, б) после второй стадии синтеза, прокаленного при 500 °С

При взаимодействии пульпы карбоната бария с раствором фтористоводородной кислоты на первой стадии также образуется фторид бария, что подтверждено РФА, таблица 2, рис. 1а. Химическим анализом установлено отсутствие HF в высушенном при температуре 30-35 °С осадке. Данные РЭМ показывают, что частицы порошка представляют собой кубики с притупленными вершинами, рис. 6а. Размер частиц образующегося фторида бария соответствует размеру частиц исходного карбоната (рис. 6б).

После второй стадии указанных методов синтеза образуется гидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Все рентгенограммы высушенных при температуре 30-35 °С осадков идентичны (см. рис. 1г), рассчитанные параметры моноклинной решетки приведены в табл. 2.

Процесс разложения гидрофторида бария протекает одностадийно в диапазоне температур 203 ÷ 294 °С. Этому соответствуют потери массы (11.0%) и эндоэффект при 225 °С на гравиметрической кривой.

Температурный отжиг гидрофторида бария приводит не только к изменению типа решетки, но и к изменению формы и размеров частиц. На рисунке 7 представлены изображения порошков после сушки при 35 °С и после термообработки при 500 °С. При термообработке происходит разрушение длиннопризматической частицы гидрофторида бария с образованием большого количества микро- и наночастиц фторида бария в форме неправильных многогранников, разделенных нанотрещинами (рис. 5б, 7б). При высоком увеличении хорошо видны отдельные кристаллиты фторида бария и нанотрещины между ними, рис. 7б. В результате термообработки гидрофторида бария получается порошок фторида бария с большой удельной поверхностью, рыхлой и напряженной структурой, по своим характеристикам перспективный для изготовления оптической керамики.

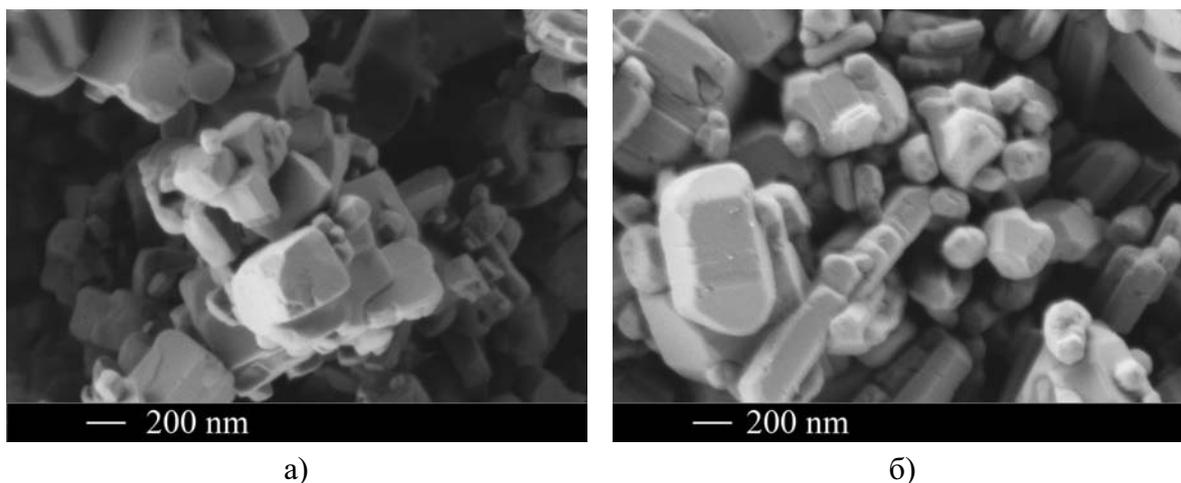


Рис. 6. Изображение РЭМ порошка а) после первой стадии синтеза, полученного взаимодействием карбоната бария и фтористоводородной кислотой, б) исходного карбоната бария

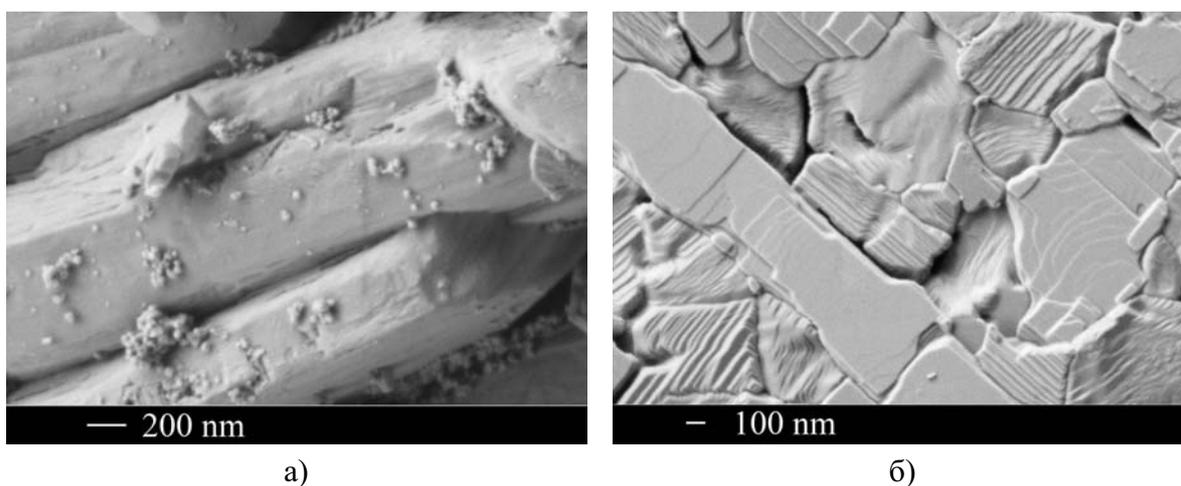


Рис. 7. Изображение РЭМ порошков после первой стадии синтеза, опыт 386: а) высушен при 30 °С, б) прокален при 500 °С

4. Заключение

В работе показано, что химическое взаимодействие растворов фтористоводородной кислоты с различными солями бария зависит от природы соли. Установлен особый характер взаимодействия фтористоводородной кислоты с водным раствором нитрата бария, в результате которого образуется гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$ независимо от стехиометрии и концентрации реагентов. Сделано предположение, что образование гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$ происходит через неустойчивое промежуточное соединение бария с анионами NO_3^- и HF_2^- подобно известным соединениям с щелочными металлами. Осадить фторид бария фтористоводородной кислотой из водного раствора нитрата бария невозможно. Увеличение концентрации исходных растворов и избытка фтористоводородной кислоты приводит к увеличению размеров частиц и выхода гидрофторида бария. При длительной отмывке большим количеством воды гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$ разлагается до фторида бария вследствие инконгруэнтного растворения.

При термической обработке длиннопризматические частицы гидрофторида бария разлагаются с образованием большого количества микро- и наночастиц фторида бария. Гидрофторидный метод обеспечивает получение порошка фторида бария с активной поверхностью, склонного к спеканию до высоких значений плотности, перспективного для изготовления оптической керамики.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.523.11.3005 от 12.07.2011г. и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, Соглашение №8029 от 11.07.2012г.

Литература

- [1] Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе. // Успехи химии. — Т. 75, № 12. — 2006. — С. 1193–1211.
- [2] Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Nanofluorides. // J. Fluorine Chem. — V. 132, № 12. — 2011. — С. 1012–1039
- [3] Батыгов С.Х., Болясникова Л.С., Гарибин А.Е., Демиденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугинина А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Федоров П.П. Сцинтилляционная керамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$. // Докл. РАН. — Т. 422, № 2. — 2008. — С. 323–325.
- [4] Родный П.А., Гаин С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}$. // Физика твердого тела. — Т. 52, № 9. — 2010. — С. 1780–1784.
- [5] Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Басиев Т.Т., Осико В.В. Получение нанопорошков твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R=Ce, Nd, Er, Yb). // Ж. неорг. химии. — Т. 52, № 3. — 2007. — С. 364–369.
- [6] Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Осико В.В. Синтез порошков $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R – редкоземельные элементы) из водных растворов. // Ж. неорг. химии. Т. 55, № 4. — 2010. — С. 536–545.
- [7] Осико В.В., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. Способ синтеза однофазного нанопорошка фторида бария, легированного фторидом редкоземельного металла. Патент РФ № 2411185 с приоритетом от 29.05.09.
- [8] Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K.S., Popov A.I., Osiko V.V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions. // Materials Research Bulletin. — V. 47. — 2012. — С. 1794–1799.
- [9] Jane A.W., and Cady G.H. Solubility of Fluorides of Metals in Liquid Hydrogen Fluoride. // J. Phys. Chem. — V. 56. — 1952. — P. 1106.
- [10] Clifford A.F., and Morris A.G. The Hydrogen Fluoride Solvent System-II. // J. Inorg. Nucl. Chem. — V. 5. — 1957. — P. 71–75.
- [11] Икрами Д.Д., Николаев Н.С. Система $\text{HF}-\text{BaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 0 °С. // ЖНХ. — Т. 16. — 1971. — С. 804–808.
- [12] Опаловский А.А., Федотова Т.Д., Соболев Е.В., Гранкина З.А. Исследование водородной связи в гидрофторидах щелочных и щелочноземельных металлов методом ИК-спектроскопии. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. — Т. 2, № 1. — 1968. — С. 107–109.
- [13] Икрами Д.Д., Ручкин Е.Д., Николаев Н.С. Инфракрасные спектры кислых фторидов щелочноземельных элементов. // Ж. структ. химии. — Т. 8, № 2. — 1967. — С. 307.
- [14] Опаловский А.А., Федотова Т.Д., Габуда С.П., Икрами Д.Д. Исследование методом ЯМР гидрофторидов щелочноземельных металлов. // Ж. структ. химии. — Т. 9. — 1968. — С. 202.
- [15] Мороз Н.К., Панич А.М., Федотова Т.Д., Габуда С.П. Исследование водородной связи в гидрофторидах щелочноземельных металлов методом ЯМР. // Ж. структ. химии. — Т. 20., № 5. — 1979. — С. 814–823.
- [16] Опаловский А.А., Федотова Т.Д. Гидрофториды. Новосибирск. — Наука, 1973. — 147 с.
- [17] Prevost H., Moret J., Anderson L., Lindqvist O. Hydrothermal Synthesis of Fluorated Single Crystals: BaMnF_4 and $\text{BaF}_2\cdot\text{HF}$. // J. Fluor. Chem. — V. 21, № 1. — 1982. — С. 31.
- [18] Massa W. and Herdtweck E. Erdalkalihydrogenfluoride $\text{SrF}(\text{HF}_2)$ und $\text{BaF}(\text{HF}_2)$. // Acta Cryst. — V. C39. — 1983. — P. 509–512.
- [19] Opalovsky A.A., Fedorov V.E., Fedorova T.D. Kinetics of the Thermal Decomposition of Alkaline Earth Metal Hydrofluorides. // J. Therm. Anal. — V. 1. — 1969. — P. 301–310.

- [20] Nikolaev A.V., Opalovsky A.A., Fedorov V.E., and Fedorova T.D. Thermal Properties of Hydrofluorides. // J. Therm. Anal. — V. 6. — 1974. — P. 461–471.
- [21] Bunic T., Tramsek M., Goreshnik E., Zemva B. Barium Trihydrogen Tetrafluoride of the Composition $Ba(H_3F_4)_2$: The First Example of Homoleptic HF Metal Environment. // Solid State Sciences. — V. 8. — 2006. — P. 927–931.
- [22] Воронкова Е.М., Гречушников В.М., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы ИК-техники. — М.: Наука, 1965. — 335 с.
- [23] Laval M., Moszynskii M., Allemand R. Barium Fluoride-Inorganic Scintillator for Subnanosecond Timing. // Nucl. Instrum. and Meth. — V. 206, № 1. — 1983. — P. 169–176.
- [24] Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Бадалов А.Б. Термическая стабильность и термодинамические функции гидрофторидов бария. // Вестник СПбГУ. — Т. 4, № 4. — 2010. — С. 7581.
- [25] Troyanov S.I., Morozov I.V., Snigireva E.M., Ling C.D., Kemnitz E. Neutron diffraction study of the HF adducts containing a hydrogen bond $FH \cdots O$. // J. Solid State Chem. — V. 177. — 2004. — P. 3224–3228.