

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161,546.175,548.73

ПОВЕДЕНИЕ ДИФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ )  
В РАСПЛАВЕ НИТРАТА НАТРИЯ

© 2022 г. И. И. Бучинская\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Ленинский пр-т, 59, Москва 119333 Россия

\*e-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 09.03.2022 г.

Исследована стабильность фторидов двухвалентных металлов  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) в расплаве нитрата натрия. Подтверждено отсутствие взаимодействия фторидов  $Ca, Sr, Ba$  и  $Cd$  с  $NaNO_3$ . Во всех композициях, содержащих  $PbF_2$ , образуется орторомбическое соединение  $PbNaF_2NO_3$  (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ), которое при растворении в воде превращается в водный раствор  $NaNO_3$  и низкотемпературную модификацию  $\alpha$ - $PbF_2$ . Возможно вхождение некоторых других двухвалентных катионов в структуру  $PbNaF_2NO_3$ . В системе  $PbF_2$ – $BaF_2$ – $NaNO_3$  помимо  $PbNaF_2NO_3$  образуется другое неидентифицированное соединение. Показано, что расплав  $NaNO_3$  допустимо использовать как жидкую среду для изучения низкотемпературных фазовых равновесий в системах, образованных  $MF_2$  с  $M = Ca, Ba, Sr$ .

**Ключевые слова:** фторид свинца, нитрат натрия, порошковый рентгенофазовый анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X22080049

## ВВЕДЕНИЕ

Расплавы нитратов щелочных металлов, в частности нитрата натрия, являются перспективными средами для синтеза наночастиц некоторых неорганических фторидов [1–7]. Кроме того, в работе [8] впервые было предложено использовать расплавы нитратов натрия и лития в качестве жидких сред для изучения низкотемпературных фазовых равновесий в некоторых фторидных системах. Введение инертной жидкой фазы в исследуемую систему способно значительно ускорить процессы массопереноса и тем самым сократить время установления низкотемпературных равновесий [9, 10]. Расплав  $NaNO_3$  в качестве жидкой среды привлекателен тем, что не ядовит и легко отделяется от фторидных композиций растворением в воде. Нитрат натрия имеет температуру плавления  $308^\circ C$  и стабилен на воздухе вплоть до  $572^\circ C$  [11, 12]. В работе [8] был испытан способ приведения в равновесие образцов твердых растворов системы  $SrF_2$ – $LaF_3$  в расплаве нитратов натрия и лития. Он показал обнадеживающие предварительные результаты. Твердые растворы  $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$  были получены соосаждением из водных растворов нитратов стронция и лантана, а затем выдержаны при  $350^\circ C$  в расплаве  $NaNO_3$  в течение 41 ч и при  $300^\circ C$  в расплаве смеси  $LiNO_3$ – $NaNO_3$  в течение 201 ч. Этого времени хватило

для достижения равновесного состояния наноразмерного порошка. Дополнительным удобством является возможность проведения процесса на воздухе. Побочных реакций в расплаве не отмечено. Это открывает большие перспективы для изучения низкотемпературной области ряда фторидных фазовых диаграмм.

Чтобы применять расплав  $NaNO_3$  для изучения низкотемпературных фазовых равновесий и не столкнуться с искаженной картиной фазового состава в исследуемых фторидных системах, следует убедиться, что в системах  $MF_2$ – $NaNO_3$  не образуется промежуточных соединений. Поэтому целью настоящей работы стало исследование методом рентгенофазового анализа (РФА) продуктов выдержки  $MF_2$  и  $M_xM'_{1-x}F_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) в расплаве  $NaNO_3$ . Перечисленные дифториды объединяет близость структурных (тип флюорита) и физико-химических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали промышленные реактивы  $PbF_2$  и  $CdF_2$  марки “х. ч.”,  $SrF_2$  (99.995 мас. %, Sigma-Aldrich),  $BaF_2$  (оптические кристаллы ГОИ),  $NaNO_3$  (ч. д. а.). Для очистки от кислородсодержащих примесей исходные фториды, кроме  $BaF_2$ , предварительно су-

**Таблица 1.** Состав навесок, отожженных при 330°C, и качественный состав продуктов отжига по результатам РФА

№ образца	Состав, мольное отношение	Продукты синтеза
1	$\text{CaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	$\text{CaF}_2, \text{NaNO}_3$
2	$\text{SrF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	$\text{SrF}_2, \text{NaNO}_3$
3	$\text{BaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	$\text{BaF}_2, \text{NaNO}_3$
4	$\text{CdF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	$\text{CdF}_2, \text{NaNO}_3$
5	$\text{PbF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	$\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$
6	$\text{PbF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 5$	$\text{PbNaF}_2\text{NO}_3, \text{NaNO}_3$
7.1	$\text{PbF}_2 : \text{BaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1 : 2$	$\text{PbNaF}_2\text{NO}_3, \text{BaF}_2, \text{NaNO}_3, \text{неизвестная фаза}$
7.2	$\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{F}_2 \text{ (плав)} : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	»
8.1	$\text{PbF}_2 : \text{CdF}_2 : \text{NaNO}_3 = 2 : 1 : 3$	$\text{PbNaF}_2\text{NO}_3, \text{CdF}_2, \text{NaNO}_3$
8.2	$\text{Pb}_{0,67}\text{Cd}_{0,33}\text{F}_2^* \text{ (плав)} : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$	»
8.3	$\text{Pb}_{0,67}\text{Cd}_{0,33}\text{F}_2^* \text{ (плав)} : \text{NaNO}_3 = 1 : 5$	»

\* Состав с конгруэнтным характером плавления, отвечающий точке минимума на фазовой диаграмме.

шили в вакууме и переплавляли во фторирующей атмосфере  $\text{CF}_4$  (стандартная процедура подготовки неорганических фторидов для удаления кислорода описана в [13, 14]). Нитрат натрия переплавляли при температуре 320°C в течение 1 ч для удаления кристаллизационной воды. Навески делали сразу после подготовки реактивов. Составы исследованных композиций приведены в табл. 1. Компоненты перетирали в яшмовой ступке под слоем спирта в течение 5 мин, помещали в стеклоуглеродные тигли с крышками и выдерживали в муфельной печи на воздухе при температуре  $330 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Состав 5 дополнительно выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, составы 6, 8.2, 8.3 – в течение 3 сут.

Исходные реактивы и полученные образцы контролировали методом РФА. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  (40 кВ, 15 мА,  $\text{NiK}_\beta$ -фильтр) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы JANA2006 [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

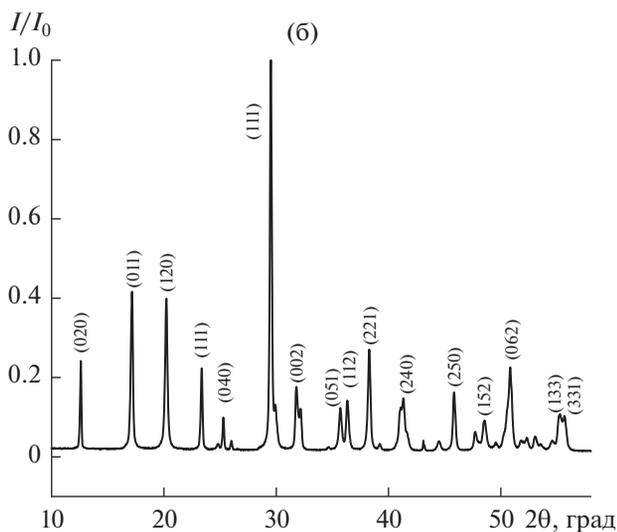
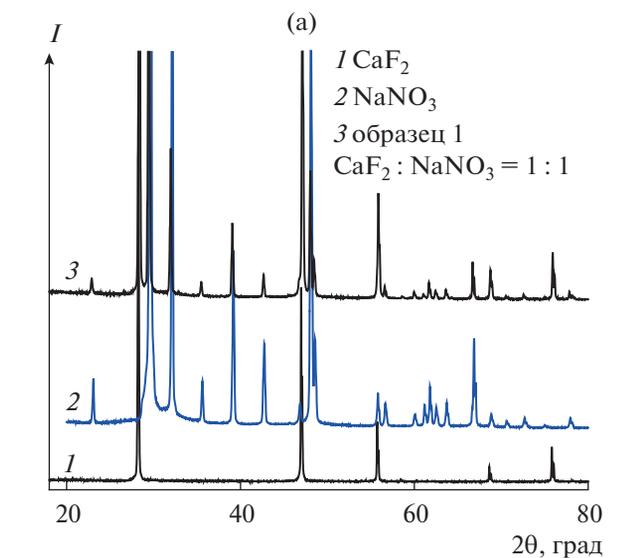
По результатам РФА, составы образцов после отжига в расплаве с  $\text{NaNO}_3$  в течение 1 ч не изменились для фторидов Ca, Sr, Ba и Cd (образцы 1–4). В качестве примера на рис. 1 показана рентгенограмма образца 1 ( $\text{CaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ ), которая

содержит только рефлексы двух исходных компонентов.

Во всех композициях, содержащих  $\text{PbF}_2$ , обнаружено соединение  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  [16]. В результате выдержки образца 5 состава  $\text{PbF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ , соответствующего стехиометрии  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$ , в течение 2 ч при 330°C указанное соединение получено в чистом виде, его рентгенограмма (рис. 1б) не содержит рефлексов примесных фаз. Ширина и интенсивность рефлексов  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  слегка отличаются от приведенных в работе [16]. В этой работе было уточнено несколько близких структурных моделей  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  в пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $Pnma$  и  $Cmcm$ , из которых последняя дала наилучшие результаты. В настоящей работе также проведено уточнение полученного соединения. Наилучшее согласие получено для группы  $P2_12_12_1$  (табл. 2). Некоторое расхождение параметров решетки можно объяснить небольшим нарушением катионной стехиометрии и возможным замещением атомов F кислородом.

В образцах, содержащих  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  (7.1, 7.2), обнаружены дополнительные непроиндексированные рефлексы (\* на рис. 2), хотя в отсутствие  $\text{PbF}_2$  в образце 3 ( $\text{BaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ ) дополнительные фазы не появляются. В работе [17] описано соединение  $\text{BaPb}_2\text{F}_5\text{NO}_3$ , полученное в результате взаимодействия  $\text{BaF}_2 : \text{PbF}_2 : \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2 : 3 : 1$  при 350°C. Поэтому нельзя исключить его частичное образование в данных условиях.

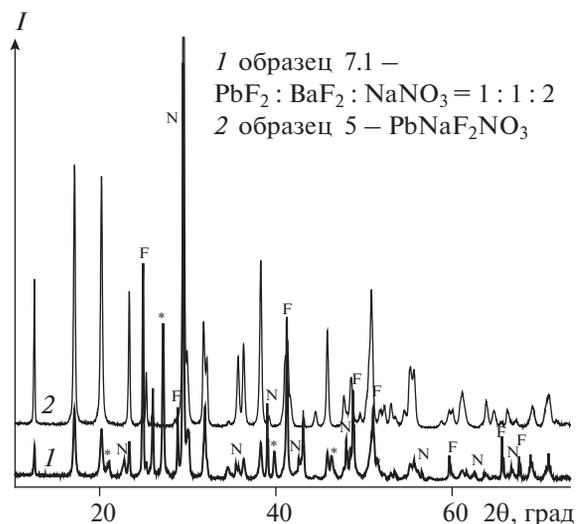
На рис. 3 приведена рентгенограмма образца 8.2 ( $\text{Pb}_{0,67}\text{Cd}_{0,33}\text{F}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ ), содержащая рефлексы трех фаз: флюоритовой ( $\text{CdF}_2$ ),  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$ . Предварительно сплавленные твердые растворы фторидов  $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{F}_2$  и просто пере-



**Рис. 1.** Рентгенограммы: а – исходных реактивов  $\text{CaF}_2$  (1),  $\text{NaNO}_3$  (2) и образца 1 ( $\text{CaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ ) после отжига (3); б – образца 5 ( $\text{PbF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ ) после отжига в течение 2 ч.

тертые компоненты имеют схожие рентгенограммы и одинаковые продукты отжига в расплаве  $\text{NaNO}_3$ . Слабое смещение рефлексов фазы  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  в образцах 7.1–8.3 может быть вызвано замещением некоторой части катионов  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$ .

В [16] отмечена неустойчивость соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  и вероятный инконгруэнтный характер его плавления (разложение начинается при температуре  $275^\circ\text{C}$ ). Однако РФА образцов 6, 8.2, 8.3, выдержанных при  $330^\circ\text{C}$  в течение 3 сут, показал присутствие  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  в их составе с той разницей, что характерные рефлексы (011) и (120) становятся менее интенсивными и более размытыми. Следует отметить, что с увеличением вре-

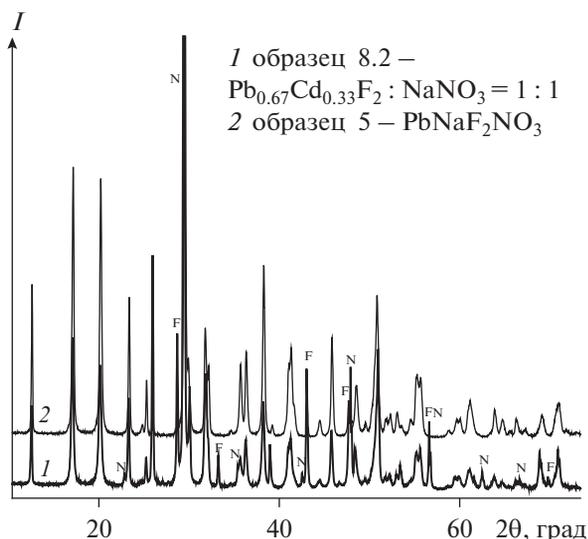


**Рис. 2.** Рентгенограмма образца 7.1 ( $\text{PbF}_2 : \text{BaF}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1 : 2$ ) (1): F – рефлексы флюоритовой фазы ( $\text{BaF}_2$ ), N – рефлексы  $\text{NaNO}_3$ , \* – неиндексированные рефлексы, все остальные рефлексы принадлежат соединению  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  (2).

мени выдержки фторидных образцов в расплаве  $\text{NaNO}_3$  после их промывки водой фиксируется мелкодисперсная фракция, содержащая оксиды и гидроксиды. В рамках настоящей работы процесс гидролиза фторидов в расплаве нитратов в зависимости от условий отжига подробно не изучался, но в литературе есть данные о частичном пиролизе фторидов в расплаве нитратов при повышении температуры выше  $400^\circ\text{C}$  [6, 7], а также о превращении  $\text{CeF}_3$  и  $\text{EuF}_2$  в  $\text{CeO}_2$  и  $\text{EuOF}$  соответственно в расплаве  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  при  $350^\circ\text{C}$  в атмосфере He [18].

При растворении в бидистиллированной воде  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  превращается в раствор нитрата натрия и мелкокристаллическую низкотемпературную фазу  $\alpha\text{-PbF}_2$  (рис. 4) с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.652(2)$ ,  $b = 6.446(2)$ ,  $c = 3.891(1)$  Å (пр. гр.  $Pnma$  или  $Pcnm$ ). Близкие значения указаны в работах [19, 20]. Так, параметры ячейки монокристаллов  $\alpha\text{-PbF}_2$ , выращенных гидротермальным методом, составляют:  $a = 7.652$ ,  $b = 6.439$ ,  $c = 3.899$  Å (пр. гр.  $Pcnm$ ) [20]. Такое поведение  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  в воде указано и в [16]. После промывания образцов 5–8 бидистиллированной водой в виде твердого осадка остаются  $\alpha\text{-PbF}_2$  (образцы 5, 6) и  $\alpha\text{-PbF}_2$  в смеси с соответствующей кубической фазой  $\text{MF}_2$  (образцы 7.1–8.3).

Таким образом, появление и распад промежуточного соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  могут привести к ложной картине низкотемпературных фазовых равновесий во фторидных системах с участием  $\text{PbF}_2$ . Образование соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  выводит из состава исследуемых фторидных образцов

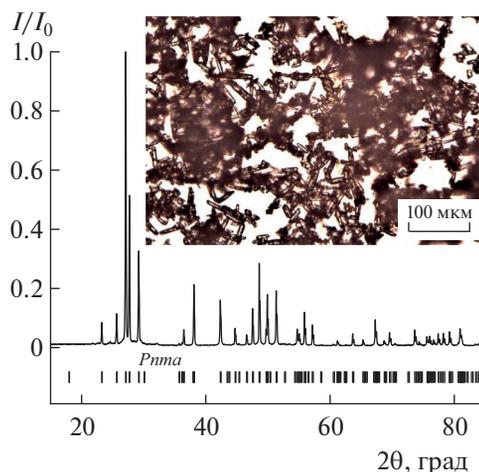


**Рис. 3.** Рентгенограмма образца 8.2 ( $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2 : \text{NaNO}_3 = 1 : 1$ ) (1): F – рефлексы флюоритовой фазы ( $\text{CdF}_2$ ), N – рефлексы  $\text{NaNO}_3$ , все остальные рефлексы принадлежат соединению  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  (2).

соответствующее стехиометрии количество  $\text{PbF}_2$ . Это происходит во всех комбинациях 5–8 независимо от того, в какой форме взяты фториды: смесь порошков или предварительно приготовленные твердые растворы. В случае с системой  $\text{PbF}_2\text{–BaF}_2\text{–NaNO}_3$  в химических превращениях, вероятно, участвует не только  $\text{PbF}_2$ , но и  $\text{BaF}_2$ . Очевидно, что набор твердых фаз, получаемых после выдержки в расплаве  $\text{NaNO}_3$  и отмывания водой растворимых компонентов, не соответствует низкотемпературным фазовым равновесиям в системах  $\text{PbF}_2\text{–MF}_2$ .

**Таблица 2.** Параметры решетки и *R*-факторы, полученные при уточнении структуры соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$

Параметры решетки, Å	Синтез при 330°C, 2 ч, пр. гр. $P2_12_12_1$	Данные [16]: синтез при 300°C, 12 ч, пр. гр. $Cmcm$
<i>a</i>	5.5692(7)	5.5737(1)
<i>b</i>	14.102(2)	14.1136(2)
<i>c</i>	5.6318(7)	5.6345(1)
<i>R<sub>p</sub></i>	4.45	5.36
<i>R<sub>wp</sub></i>	7.12	7.49
<i>GOF</i>	3.44	2.16



**Рис. 4.** Микрокристаллы  $\alpha\text{-PbF}_2$ : рентгенограмма с брэгговскими позициями для группы  $Pnma$ , на вставке – изображение кристаллов в оптическом микроскопе ПОЛАМ Л-213М.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящей работы была оценка стабильности соединений  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) в расплаве  $\text{NaNO}_3$  для проверки принципиальной возможности исследования низкотемпературных равновесий в системах  $\text{MF}_2\text{–MF}'_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$  без подробного исследования этих систем. Фазовые взаимодействия в системах  $\text{MF}_2\text{–NaNO}_3$  можно более тщательно изучать с привлечением методов дифференциальной термogrавиметрии, дифференциального термического анализа и электронной микроскопии. Но в результате проведенных экспериментов получена следующая важная информация.

Использование расплава  $\text{NaNO}_3$  для изучения низкотемпературных фазовых равновесий неприменимо к системам, содержащим  $\text{PbF}_2$ , из-за образования промежуточного соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$ .

Вероятно, такой способ применим к исследованию систем на основе других  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ), а также для синтеза некоторых фторидов из расплава  $\text{NaNO}_3$ , например  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  [21]. Однако при длительном времени выдержки фторидов в расплаве  $\text{NaNO}_3$  могут происходить процессы частичного пирогидролита. Они требуют дополнительного исследования.

Особенно осторожно следует применять расплавы нитратов к изучению систем с  $\text{CdF}_2$ . В первых, существует повышенная (по сравнению с  $\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) вероятность образования оксидов в расплавленной среде, во-вторых, недопустимо отмывание этих образцов водой из-за образования гидроксидов, как показали предварительные эксперименты.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian Y., Jiao X., Zhang J. et al. // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. № 1. P. 161. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9590-5>
2. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38.
3. Pornpatdetaudom T., Serivalsatit K. // Key Eng. Mater. 2018. V. 766. P. 34. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.34>
4. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
5. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Lysakova E.I. et al. // Condensed Matter Interphases. 2020. V. 22. № 1. P. 153. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
6. Suzuki S., Teshima K., Wakabayashi T. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13847. <https://doi.org/10.1039/c1jm12390d>
7. Suzuki S., Teshima K., Wakabayashi T. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 4825. <https://doi.org/10.1021/cg200580z>
8. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 2836. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
9. Федоров П.П. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1891.
10. Федоров П.П. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825.
11. Mohammad M.B., Brooks G., Rhamdhani M. // Metall. Mater. Trans. B. 2018. V. 49. P. 1482. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1205-z>
12. Mohammad M.B., Cadusch P., Brooks G., Rhamdhani M. // Metall. Mater. Trans. B. 2018. V. 49. P. 3580. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1408-3>
13. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 831. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050102>
14. Бучинская И.И., Архарова Н.А., Иванова А.Г., Каримов Д.Н. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 147. <https://doi.org/10.31857/S0023476120010063>
15. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. – Cryst. Mat. 2014. V. 229. P. 345.
16. Charkin D.O., Plokhikh I.V., Zadoya A.I. et al. // Solid State Sci. 2017. V. 71. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.07.010>
17. Charkin D.O., Kireev V.E., Siidra O.I. et al. // XIX international meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Book of Abstracts / Под ред. Кривовичева С.В. Апатиты, 2019. С. 151.
18. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремин О.Г. и др. // Укр. хим. журн. 2014. Т. 80. № 10. С. 85.
19. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEN000811>
20. Никольская О.К., Демьянец Л.Н., Сорокин Н.И. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 754.
21. Федоров П.П., Александров А.А., Брагина А.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 794. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060071>