

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО

Соединения фтора уже давно применяются в технике, например, как рабочие вещества холодильных машин, как катализаторы многих процессов химической технологии [1]. Прогресс в области науки и техники повысил интерес к соединениям фтора. В настоящее время соединения фтора нашли широкое применение в органической химии при изготовлении химически активных жидкостей и пластмасс [2, 3]. Усилился интерес к фтористым соединениям актинидов, обусловленный главным образом использованием их в технологии переработки атомно-энергетического сырья, а также непосредственно в качестве ядерного горючего [4]. Фтористые соединения применяются в качестве важных ингредиентов при получении эмалей, керамики, в производстве специальных оптических стекол (просветленной оптики [5]).

Широкое распространение получили искусственные монокристаллы фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, таких как LiF и CaF_2 , в качестве оптических сред в оптических приборах, предназначенных для работы в ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра [6].

В последнее время усилился интерес к кристаллам CaF_2 с добавками редкоземельных элементов, используемых в качестве материалов для квантомеханических систем (лазеров и мазеров). Это обстоятельство предопределило интерес также и к химическим аналогам фтористого кальция SrF_2 и BaF_2 .

Имеющиеся в литературе данные о фтористых соединениях далеко не дают полного представления о свойствах этих материалов и возможностях их использования. Исследования свойств этих соединений представляют определенный интерес как для науки, так и для практики, расширяют наши познания этой весьма интересной и своеобразной группы соединений.

**Особенности фторидов щелочноземельных металлов в сравнении
с другими галогенидами этих же металлов**

Интерес к фтористым соединениям металлов (как щелочных, так и щелочноземельных) был обусловлен, прежде всего, их химической устойчивостью в сравнении с другими галогидными соединениями этих же металлов. Устойчивостью фтористые соединения обязаны чрезвычай-

ной химической активности фтора, доказательством которой является то обстоятельство, что фтор в свободном состоянии в природе не встречается [1]. Известны соединения фтора со всеми элементами, кроме инертных газов.

Химическая активность фтора обусловлена его большой электроотрицательностью. Фтор является наиболее электроотрицательным из всех элементов, в том числе и кислорода [7] (табл. 1). С другой стороны, ионы фтора имеют меньший радиус, чем ионы остальных галогенов (табл. 1). Это обстоятельство обуславливает более сильную связь ионов

Таблица 1

Величины электроотрицательности и радиуса ионов галогенов и аналогов кислорода [1, 12]

Элемент	F	O	Cl	Br	I	S	Se	Te
Электроотрицательность эв	4,0	3,5	3,0	2,8	2,4	2,5	2,4	2,1
Радиус иона Å	1,36	1,40	1,81	1,91	2,16	1,84	1,96	2,21

фтора с ионами металла, а вместе с этим и большую энергию кристаллической решетки для соединений фтора, чем для других галогенов.

Сочетание очень высокой электроотрицательности фтора и малой величины его иона обуславливает резкое отличие структуры и свойств фторидов от других галогенидов. Табл. 2 наглядно демонстрирует изменение свойств в ряду соединений, имеющих один и тот же катион, но различные анионы.

Таблица 2

Соединение	CaF ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	CaI ₂
Тип решетки	флюорит	флюорит	хлористый цезий	—
Межионное расстояние Å	2,42	2,87	3,01	3,22
Энергия решетки эв/пару ионов	27,15	24,0	22,08	21,8
Температура плавления, °C	1418	772	760	575
Температура кипения, °C	2500	>1600	810	718
Растворимость, г на 100 г H ₂ O	0,0016 (18°C)	59,5 (0°)	125 (0°)	182 (0°)
Плотность, г/см ³	3,18	2,512	3,353	3,956

В ряду галогенидов щелочноземельного металла Ca по мере перехода от фтора к иоду происходит увеличение межионного расстояния и энергии решетки, обусловленной действием кулоновских сил. С уменьшением энергии решетки соединения, т. е. по мере перехода от фторидов к иодидам, происходит и изменение физико-химических свойств соединений. Так, наибольшую температуру плавления и кипения имеет CaF₂, наименьшую — CaI₂. Если CaF₂ практически не растворяется в воде, то остальные галогениды обладают хорошей растворимостью, увеличивающейся по мере уменьшения энергии решетки соединения. Аналогичные изменения наблюдаются и для галогенидов стронция и бария.

Фториды щелочноземельных металлов, в отличие от прочих галогенидов, не образуют кристаллогидратов. На невозможность устойчивого существования кристаллогидратов фтористого кальция указывают и теоретические расчеты Яцимирского [9]. Малый радиус аниона фтора и связанная с этим высокая энергия решетки препятствуют координированию воды у катиона. По той же причине CaF_2 не образует аммиакатов [8]. Если CaF_2 и CaCl_2 имеют решетку типа флюорита, то у CaBr_2 решетка хлористого цезия, а CaI_2 имеет сложную решетку [10].

Характерной особенностью фторидов металлов является их меньшая летучесть и большая токсичность, чем соответствующих прочих галогенидов. Заметное различие между фторидами и другими галогенидами является характерным для элементов всех групп периодической системы [11].

Свойства щелочноземельных фторидов в связи с их химическим составом

При рассмотрении различия в свойствах фторидов и прочих галогенидов наблюдается закономерное изменение свойств в ряду галогенидов от энергии решетки соединения (на примере галогенидов кальция, табл. 2). Комплексное изучение различных свойств и их взаимосвязи для группы ионных структур обусловило необходимость выбрать характеристику, которая позволила научно систематизировать свойства ионных кристаллов и их изменение. В работах [12] и [13] выбрана общая для всех ионных соединений характеристика — энергия кристаллической решетки, которая, с одной стороны, является термодинамической величиной с присущими этим величинам свойствами общности при рассмотрении кристалла как сплошной среды, с другой стороны, величина энергии решетки, пропорциональная произведению зарядов ионов и обратно пропорциональная расстоянию между ними, связана с деталями молекулярной структуры и ее химическим составом.

Рассмотрим свойства фтористых соединений элементов первых четырех групп таблицы Менделеева (табл. 3).

Для фторидов щелочных металлов, имеющих одинаковый тип решетки, наблюдается закономерное изменение свойств соединений по мере изменения энергии решетки. Некоторые несоответствия с энергией решетки наблюдаются для температуры плавления и кипения LiF .

Для фторидов металлов 2-й группы закономерное изменение свойств с энергией решетки наблюдается только для фторидов щелочноземельных металлов, имеющих одинаковый тип решетки. MgF_2 имеет меньшую термическую устойчивость, большую растворимость, хотя энергия решетки его больше, чем CaF_2 . В то же время MgF_2 имеет тип решетки, отличный от решетки фторидов щелочноземельных металлов. MgF_2 сильнее растворяется в кислотах, чем CaF_2 , а также менее стоек к действию расплавов других фторидов, образуя с ними двойные соли. Эти обстоятельства подтверждают предположения, что энергия кристаллической решетки является характеристикой, определяющей изменение свойств только в ряду соединений с одинаковым строением и типом решетки [12]. BeF_2 сильно отличается по своим свойствам от фтористых соединений металлов второй группы. При нагревании BeF_2 он постепенно размягчается: у него нет фиксированной температуры плавления. BeF_2 начинает заметно испаряться при 800°C . В сплавах со фтористым литием BeF_2 испытывает два полиморфных превращения, которым соответствуют различные типы решеток.

Фтористые соединения элементов 3 и 4-й групп представляют собой в основном газообразные вещества. По мере увеличения атомного веса элемента в группе происходит изменение состояния фтористого соеди-

Таблица 3

	Тип решетки	Энергия решетки, эВ/ион	Т _{плавл.} , °C	Т _{кипения} , °C	Растворимость в H ₂ O, г/100 г		Тип решетки	Энергия решетки	Т _{плавл.} , °C	Т _{кипения} , °C	Растворимость в H ₂ O, г/100 г		Некоторые свойства	Некоторые свойства
LiF	кам. соль	10,56	870	1673	0,27 (18°C)	BeF ₂	—	—	800	—	неогран.	BF ₃	газ	CF ₄
NaF	кам. соль	9,46	995	1700	4 (0°)	MgF ₂	рутил	30,31	1400	2230	0,0087	AlF ₃	тв. тело; возгон. при t° = 12,0°C; не раств.; хим. инертн.	SiF ₄
KF	кам. соль	8,37	856	1505	2,3 (10°C)	CaF ₂	флюор.	27,15	1418	2500	0,016 (18°C)	TiF ₃	тв. тело, T _{пл.} = 234°C, раств. в воде	TiF ₄
RbF	кам. соль	8,03	780	1410	10,6 (18°C)	SrF ₂	флюор.	25,6	1400	2160	0,011 (0°C)			
						BaF ₂	флюор.	24,07	1280 —1353	2230	0,17 (10°C)			

нения. Если CF_4 и SiF_4 — газообразные соединения, то TiF_4 существует в исходном состоянии в виде порошка.

Анализ данных табл. 3 позволяет заключить, что с точки зрения термической и химической устойчивости (а это обстоятельство является важным для радиационного материаловедения) наибольший интерес представляют фториды металлов 2-й группы и особенно фториды щелочноземельных металлов.

Исследование законов изменения свойств в ряду фторидов щелочноземельных металлов представляет интерес, поскольку эти соединения имеют одинаковую структуру и тип решетки. Все три кристалла — CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 — имеют решетку типа флюорита: ионы Ca , Sr и Ba образуют гранецентрированную кубическую решетку, ионы фтора находятся в середине каждой $1/8$ куба. Каждый ион металла окружен 8 ионами фтора в кубическом расположении на расстоянии $d_{\text{Ca} \dots \text{F}} = \frac{a}{4} \sqrt{3}$ [15].

По мере увеличения радиуса иона металла, а вместе с этим и увеличением отношения $\frac{R_{\text{кат}}}{R_{\text{ан}}}$ происходит уменьшение энергии связи ионов, т. е. энергии кристаллической решетки в ряду щелочноземельных фторидов (табл. 4). Параметр решетки также возрастает по мере перехода от CaF_2 к BaF_2 . В этом же направлении происходит увеличение молекулярного веса и плотности соединений.

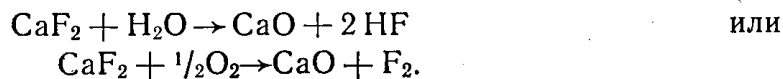
Уменьшение энергии решетки в ряду от CaF_2 к BaF_2 сопровождается уменьшением термической и химической устойчивости соединений. Температура плавления и кипения CaF_2 выше, чем BaF_2 . Для SrF_2 приводились величины порядка 1190°C [6]. Данные других авторов [1, 16], а также наш опыт работы по выращиванию кристаллов SrF_2 [17] ставят под сомнение это значение.

Высокая энергия решеток фторидов является причиной и малой растворимости фторидов, которая объясняется и теоретическими выводами Капустинского и Яцимирского [18].

Как видно из табл. 4, наименьшей растворимостью обладает фторид кальция. Изучена растворимость CaF_2 и BaF_2 в воде при высоких температурах, вплоть до превышающих критическую [19]. Растворимость CaF_2 имеет резкий максимум (0,06 г/1000 г воды) при 360°C , растворимость BaF_2 непрерывно падает.

Щелочноземельные фториды не растворяются в органических растворителях. Большей растворимостью в кислотах обладает BaF_2 . Тем не менее фториды щелочноземельных металлов слабо растворяются в кислотах, что делает перспективным использование этих материалов в химически агрессивных средах.

Химическая инертность щелочноземельных фторидов при относительно низких температурах в атмосферных условиях сопровождается увеличением активности при повышенных температурах. При нагревании кристаллов CaF_2 на воздухе наблюдается диффузия кислорода в кристалл. Юре [20] предположил, что реакция идет следующим образом:



Слабое проникновение кислорода в кристалл до температур 800°C сопровождается увеличением глубины проникновения при более высоких

Таблица 4
Некоторые свойства фторидов щелочноземельных металлов [6, 12, 15]

Материал	Энергия решеточной энергии эВ/пару ионов	Молекулярный вес	Плотность г/см^3	Постоянная решетки $\text{\AA}$	Удельная теплоемкость $\text{кал/г}^\circ\text{C}$	Теплопроводность $\text{кал/г}^\circ\text{C} \times \text{см.сек}$	Модуль Юнга 10^{11} дин/см^2	Коэффициент дисперсии	Граница пропускания мк	Диэлектрическая проницаемость		Относительный свободный объем	Электронная плотность 10^{23} см^{-3}	$R_{\text{кат}}/R_{\text{ан}}$
										ϵ	ϵ_∞			
CaF_2	27,15	78,1	3,18	5,452	0,204	0,02468	14,08	95,3	0,13—9,5	8,43	1,99	0,39	9,3	0,8
SrF_2	25,6	155,6	4,24	5,794	0,13	—	—	93,1	0,16—11,5	7,69	2,08	0,428	11,4	0,95
BaF_2	24,07	175,4	4,83	6,196	0,097	0,017	6,5	81,8	0,19—13	7,33	2,09	0,48	12,0	1,03

температурах [21]. Это обстоятельство не позволяет вести процесс выращивания кристаллов на воздухе, а требует нейтральной среды или вакуума порядка $10^{-3} - 10^{-5}$ мм рт. ст. [22].

При нагревании кристаллов CaF_2 и SrF_2 в потоке кислорода или воздуха при температуре 1000°C в течение двух часов образовывался рассеивающий свет слой глубиной 0,93 мм для CaF_2 и 1,34 мм для SrF_2 [23]; изложенные результаты позволяют судить об уменьшении устойчивости к действию кислорода в ряду фторидов по мере уменьшения энергии решетки.

Удельная теплоемкость и теплопроводность CaF_2 больше, чем BaF_2 . Коэффициент расширения кристаллов CaF_2 до 650°C описывается уравнением [24]:

$$d_t = 1,851 \cdot 10^{-5} + 1,481 \cdot 10^{-8}t + 2,152 \cdot 10^{-11}t^2.$$

Модуль Юнга и микротвердость (см. настоящий сборник) уменьшаются в ряду фторидов от CaF_2 к BaF_2 .

Кристаллы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 нашли широкое применение в приборостроении в качестве оптических сред в связи с тем, что обладают высоким пропусканием в широком интервале длин волн и малой дисперсией света. Границы пропускания кристаллов при переходе от соединения с большей энергией решетки к соединению с меньшей энергией решетки сдвигаются как в коротковолновой, так и в длинноволновой области в сторону больших длин волн. Кристаллы достигают максимума пропускания в коротковолновой области в порядке следования катиона в таблице Менделеева. Так, CaF_2 достигает 90% пропускания при длине волны около 200 мкм, SrF_2 при 280 мкм и BaF_2 при 350 мкм. По мере увеличения радиуса катиона в ряду щелочноземельных фторидов происходит уменьшение плотности упаковки ионов в решетке, что находит отражение в величине относительного свободного объема Φ . Для фторидов щелочноземельных металлов нами выведена формула расчета Φ :

$$\Phi = 1 - \frac{2,52 (R_{\text{кат}}^3 + 2R_{\text{ан}}^3) \cdot d}{M},$$

где $R_{\text{кат}}$ и $R_{\text{ан}}$ — радиусы катиона и аниона, (Å);
 d — плотность, M — молекулярный вес.

Величина относительного свободного объема является важной характеристикой, особенно при оценке радиационной устойчивости материала, поскольку оказывает влияние на диффузионные процессы, протекающие в веществе как под действием излучения, так и после его прекращения.

Электронная плотность возрастает по мере увеличения порядкового номера катиона. Электронная плотность N_e рассчитывалась на 1 см^3 по формуле

$$N_e = 6,02 \frac{d}{M} (z_{\text{кат}} + 2z_{\text{ан}}) \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3},$$

где $z_{\text{кат}}$ и $z_{\text{ан}}$ — порядковые номера катиона и аниона. Электронная плотность ответственна за поглощение энергии излучения. В BaF_2 — материале с большей электронной плотностью, при равной экспозиционной дозе поглощается большая часть энергии излучения, чем в CaF_2 (в расчете на 1 см^3 ; см. настоящий сборник).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, М., 1956.
2. Д. Х. Саймонс, Т. Д. Брайс. Фтор и его соединения. Т. 2, ИЛ, 1956.

3. Фторорганические электронизоляционные материалы, под. ред. Б. М. Тареева. ГЭИ, 1957.
4. И. В. Танаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев, И. Ф. Аленчикова. Химия фтористых соединений актинидов. Изд. АН СССР, М., 1963.
5. В. А. Вейль. Фтор и его соединения. ИЛ, т. 1, М., 1953.
6. Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., 1965.
7. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
8. К. Б. Яцимирский. ЖОХ, 17, 2019, 1947.
9. В. Бильц. Усп. физ. наук, 5, 356, 1925.
10. С. Gottfried. Schlossberger F; Strukturbericht, III, 1937.
11. Х. Д. Эмилеус. Фтор и его соединения. Т. 1, ИЛ, 1963.
12. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, ч. I, Изд. Томского госуниверситета, 1960.
13. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. Электрическая прочность твердых диэлектриков. ГТТИ, 1956, М.
14. А. В. Новоселова, Ю. П. Симонов, Е. И. Ярембаш. ЖФХ, 26, 1224, 1952.
15. Landolt-Börnstein, т. 4, Kristalle, 1955.
16. Ruff, Boucher L. Z. Anorg. Chem., 219, 376, 1934.
17. Н. М. Тимошенко. Выращивание кристаллов фторидов щелочноземельных металлов. Отчет, ТПИ, 1963.
18. А. Ф. Капустинский, К. В. Яцимирский. ЖФХ, 22, 1271, 1948.
19. Booth, Bidwell. J. Am. Chem. Soc., 72, 2567, 1950.
20. Ure R. W. J. Chem. Phys., 26, 1363, 1957.
21. Phillips W. L., Hapton I. E. I. Amer. Ceram. Soc., 46, 9, 441, 1963.
22. И. В. Степанов, М. А. Васильева. Сб. «Рост кристаллов», Изд. АН СССР, 1957.
23. Bruch H., Görlich P., Karras H., Lehmann R. Phys. Stat. Sol., 4, 3, 685, 1964.
24. Churma. Proc. Indian. Ac. Sci., 31A, 261, 1951.