

Л. Я. МАРКОВСКИЙ, Ю. Д. КОНДРАШЕВ и И. А. ГОРЯЧЕВА

О СОСТАВЕ БОРИДОВ БЕРИЛЛИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 XI 1954)

В литературе нет вполне определенных данных о бориде бериллия. Лебо (1) в результате взаимодействия окиси бериллия с аморфным бором в электрической печи получил нерастворимый в кислотах твердый кристаллический остаток. Так как восстановление BeO производилось в угольной трубке, то в полученном бориде предполагалось наличие углерода (борокарбид бериллия).

Шток (2), не приводя химического анализа бориде, указывает на существование бориде бериллия, по составу аналогичного бориду магния, т. е., по видимому, Be₂B₂. Этот борид был получен Штоком в результате восстановления B₂O₃ металлическим бериллием, причем наилучший выход получался при весовом отношении Be : B₂O₃ = 4 : 3. При разложении кислотами борид бериллия, по данным Штока, дает до 3% бороводородов. Проверка данных Штока показывает, что приписанная им бориду бериллия аналогия состава с боридом магния не отвечает действительности. Кроме того, установлено, что кроме бориде бериллия, разложимого кислотами с выделением бороводородов и имеющего состав Be₂B, имеются также нерастворимые бориды, состав которых пока точно не установлен.

В данной статье публикуются предварительные данные, полученные для боридов бериллия. Образцы боридов бериллия синтезировались из элементов, смеси которых в порошкообразном виде брикетировались при заданном соотношении компонентов и нагревались в кварцевой трубке в засыпке BeO до нужной температуры в атмосфере H₂. Опыты производи-

Таблица 1

№ образцов	Исходн. атомн. отнош. Be : B в шихте	Нерастворим. остаток в %	Отнош. Be : B в растворим. части продуктов	Отнош. Be : B в растворим. части продукта	Данные рентгеновского анализа
1	2 : 1	3	2,1 : 1	—	Линии Be ₂ B
2	3 : 2	36,6	2,1 : 1	—	Линии Be ₂ B + линии нерастворим. бориде
3	Борид бериллия по Штоку, получ. из смеси B ₂ O ₃ + Be	—	—	—	Линии Be ₂ B + значит. колич. BeO. После обработки HCl линии Be ₂ B исчезают
4	1 : 1	40,7	3,5 : 2	1 : 2,07	Линии Be ₂ B + линии нерастворим. бориде
5	1 : 2	86	—	1 : 2,03	Линии нерастворим. бориде + примесь фазы Be ₂ B

лись при 1400° при различном атомном отношении Ве : В, а именно: 2 : 1; 3 : 2; 1 : 1; 1 : 2. Результаты химического и рентгенографического анализов (см. табл. 1) показывают наличие по крайней мере двух фаз (см. рис. 1): фазы Ве₂В, линии которой исчезают после обработки продуктов НСl, а также по меньшей мере одной нерастворимой фазы. Фаза Ве₂В

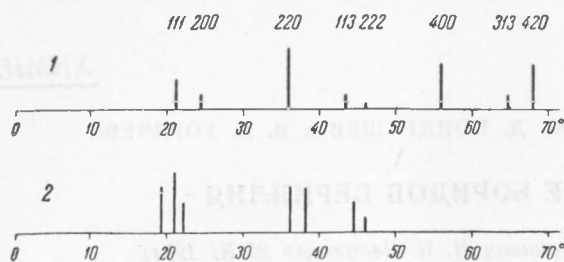


Рис. 1. Схемы рентгенограмм боридов бериллия. 1 — Ве₂В, 2 — нерастворимый борид

имеется в продуктах, изготовленных при отношениях Ве : В 2 : 1; 3 : 2 и 1 : 1, причем в двух последних образцах наряду с примесью нерастворимых боридов, а также в бориде бериллия, полученном по методу Штока. Борид состава Ве₂В — желто-бурые, почти бронзового цвета очень мелкие кристаллы с уд. весом 2,15 при 20°. При разложении кислотами выделяет бороводороды. Структура этого борида, определенная по порошкограмме на образце, содержащем 64,5% Ве и 35,5% В (теоретически для Ве₂В должно быть 62,5% Ве и 37,5% В), характеризуется следующими данными: кубическая система; размер ячейки $a = 4,66_1 \pm 1$ кХ; тип CaF₂; пространственная группа O_h^5 число молекул в ячейке 4 ($d_{\text{рентг}} = 1,9$ г/см³); координация атома бериллия тетраэдрическая, бора восьмерная (по вершинам правильного куба); расстояние Ве — Ве 2,33 Å, В — В 3,30 Å, Ве — В 2,01 Å. Последнее расстояние достаточно близко к сумме атомных радиусов Ве и В.

Сравнение экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний и интенсивностей линий приведено в табл. 2. При расчете интенсивностей линий порошкограммы использовались атомные амплитуды для нейтральных атомов бора и бериллия. Этим, повидимому, и объясняется некоторое количественное несоответствие интенсивностей. Интересно отметить идентичность структур Ве₂В и Ве₂С, указывающую на кристаллохимическую близость этих соединений.

Нерастворимые бориды бериллия — темнокоричневые порошки или твердые спеки. В соляной кислоте они не растворяются и газообразных продуктов не выделяют, но хорошо растворяются в азотной кислоте и в расплавленных K₂CO₃ и Na₂CO₃ с добавкой KNO₃. Линии нерастворимых боридов появляются на композициях при атомном отношении Ве : В равном 1 : 1; 3 : 2, причем во всех случаях наряду с примесью Ве₂В. Вероятно, один из нерастворимых боридов имеет состав ВеВ₂, однако это требует проверки.

имеется в продуктах, изготовленных при отношениях Ве : В 2 : 1; 3 : 2 и 1 : 1, причем в двух последних образцах наряду с примесью нерастворимых боридов, а также в бориде бериллия, полученном по методу Штока.

Борид состава Ве₂В — желто-бурые, почти бронзового цвета очень мелкие кристаллы с уд.

Таблица 2

hkl	d/n экс. в кХ	d/n выч. в кХ	I эксп.	I выч.
111	2,694	2,691	сп.	15
200	2,333	2,330	сл.	8
220	1,648	1,648	о. я.	100
113	1,4056	1,4052	сл.	14
222	1,3458	1,3455	о. сл.	3
400	1,1651	1,1652	я.	25
313	1,0690	1,0693	сп.	11
420	1,0417	1,0422	сп.	13

Институт прикладной химии
Министерства химической промышленности СССР

Поступило
27 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Lebeau, C. R., 123, 818 (1896). ² A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, Zs. anorg. Chem., 188, 32 (1930). ³ A. Stock, The Hydrides of Boron and Silicon, 1933.