Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

Л. Я. МАРКОВСКИЙ, Ю. Д. КОНДРАШЕВ и Г. В. КАПУТОВСКАЯ

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ БОРИДОВ МАГНИЯ

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

В литературе описан борид магния состава Mg_3B_2, дающий при разложении кислотами бороводороды ([1–3]). По данным Штока ([3]), Mg_3B_2 образуется при восстановлении B_2O_3 избытком магния; согласно Рею ([2]), борид такого же состава получается и при синтезе из элементов. Эта точка зрения в настоящее время общепризнана (см., например, ([4])). Экспериментальная проверка, однако, показывает, что приведенные литературные данные ошибочны.

В настоящей статье приводятся краткие сведения о боридах магния, синтезированных из элементов в графитовых пробирках в атмосфере очищенного электролитического водорода. При определении бора, с целью устранения потерь при улете бороводородов, применялся метод разложения с HCl в запаянных стеклянных трубках в течение 48 час. при 150°. Полученный раствор, с целью перевода низших окислов бора ([3]) в B_2O_3, окислялся HNO_3. Борная кислота определялась объемным методом титрования с маннитом. Содержание в образцах несвязанного металлического магния определялось методом отгонки Mg в вакууме при 550°. Порошкограммы снимались на Fe_{K_α}-излучении в камере с диаметром кассеты 57,3 мм, наиболее типичные образцы снимались в камере РРС с диаметром кассеты 143,2 мм.

Борид состава MgB_2 представляет собой темнокоричневый, почти черный порошок. Водой разлагается медленно, кислотами очень бурно с выделением бороводородов. Уд. вес при 20° равен 2,48—2,49. MgB_2 является продуктом взаимодействия Mg с бором при сравнительно низких температурах. Следы MgB_2 впервые обнаруживаются рентгенографически в смесях Mg и бора, прокаленных при 600°. Однако явная реакция, происходящая с заметным выделением тепла, начинается только при 720°. Наиболее благоприятная температура для образования MgB_2 лежит около 800°. При этом может быть получен борид, содержащий не более 2—5% нерастворимого остатка, состоящего из избытка бора и примеси нерастворимых боридов.

Таблица 1

Т-ра в °С	Длительн. прокаливания в час	Нераствор. остаток, в %	Фазовый состав продукта, по данным рентген. исслед.
800	2	6,2	MgB_2
900	4	24,5	MgB_2 + следы борида А
1000	2	81,3	Борид А + следы MgB_2
1140	2	86,1	Смесь боридов А и В
1200	2	92,7	Борид В

С повышением температуры прокаливания MgB_2 процент нерастворимого остатка в нем возрастает, как это видно из данных табл. 1, что свидетельствует о термическом распаде MgB_2. Так, в образцах, прокаленных при 1100°, рентгенографически уже не обнаруживаются линии MgB_2 и появляются новые линии боридов с более высоким содержанием бора (бориды А, Б и В).

Опыты показывают также, что все продукты, полученные при отно-

Таблица 2

№№ образцов	Задано в шихту атомн. отнош. Mg : B	Отогнано несвяз. Mg в % к навеске	Теоретич. избыток Mg в % с учетом анализа компонентов	Фазовый состав спеков
1	1 : 1	32,4	34,6	MgB_2 и металлич. магний
2	3 : 4	25,7	26,5	
3	3 : 2	52,8	51,5	
4	Борид по Штоку, получ. из B_2O_3 + Mg	—	—	MgB_2, Mg и MgO
5	1 : 2	0,0	0,0	MgB_2

шении Mg : B больше, чем 1 : 2, дают неизменно MgB_2 с избытком свободного магния (см. табл. 2), т. е. что не существует борида магния, содержащего более 1 атома магния на 2 атома бора. Линии MgB_2 обнаружены также в образце борида магния, синтезированного по Штоку ([3]).

С другой стороны, и анализы наиболее чистых образцов борида магния подтверждают (см. табл. 3), что состав борида с учетом возможной точности определения бора отвечает формуле MgB_2 (теоретически должно быть Mg и 47,0% B).

Таблица 3

№№ образцов	Нераств. остаток в %	Mg, %	B %	$\frac{g}{[Mg]+[B]} \cdot 100$
6	1,5	51,5	57,1	52,0
7	5,2	48,8	45,8	51,6
8	6,2	50,6	43,2	53,9

При обработке горячей HCl диборид магния полностью растворяется, причем от 0,8 до 1,1% общего количества бора выделяется в виде газообразных бороводородов. Одновременно выделяется большое количество водорода (2,11—2,12 моля H_2 на моль MgB_2), что соответствует данным Трэверс и Рея ([5]).

Тем самым косвенно подтверждается уравнение гидролиза борида магния, предложенное этими авторами:

$$MgB_2 + 3H_2O = Mg(OH)_2 + B_2O + 2H_2.$$

Следует отметить, что Трэверс и Рей впервые высказали мысль о возможности существования борида состава Mg_2B_4.

Структура диборида магния, установленная по порошкограмме, характеризуется следующими данными: гексагональная система, размеры ячейки $a = 3{,}083$ kX, $c = 3{,}520$ kX, $c/a = 1{,}142$, пространственная группа $D_{6h} - C^6/mmm$, число молекул в ячейке — 1 ($d_{рентг}$ 2,63 г/см^3); структура построена по распространенному типу AlB_2 из трехгранных призм из атомов Mg, содержащих в центре атом бора.

Базис ячейки Mg (000), B ($^1/_3$ $^2/_3$ $^1/_2$, $^2/_1$ $^1/_3$ $^1/_2$). Расстояния между соседними атомами Mg одного слоя равны 3,08 Å, между атомами Mg соседних слоев 3,52 Å, расстояние Mg — B равно 2,50 Å и B — B 1,78 Å.

В табл. 4 приведены экспериментальные и вычисленные межплоскостные расстояния и интенсивности линий MgB_2. Межплоскостные расстояния получены из снимка с NaCl в камере РРС; при расчете интенсивности учитывались все факторы, кроме температурного, использовались атомные амплитуды нейтральных атомов Mg и B. Хорошее совпадение наблюденных и расчетных величин подтверждает правильность найденной структуры.

Образование магнием борида состава MgB_2, имеющего структуру типа AlB_2, находится в соответствии с образованием подобных диборидов

Таблица 4

hkl	d/n эксп. в kX	d/n выч. в kX	$I_{эксп}$	$I_{выч}$	hkl	d/n эксп. в kX	d/n выч. в kX	$I_{эксп}$	$I_{выч}$
001	3,530	3,520	о. сл.	5	200	1,3353	1,3352	сл.	10
100	2,678	2,670	я.	27	201	1,2454	1,2482	я.	32
101	2,126	2,127	о. я.	100	003	—	1,1733	—	0,6
002	1,760	2,760	ср.	15	112	1,1588	1,1593	я.	63
110	1,542	1,542	я.	29	103	1,0730	1,0743	я.	57
102	1,4693	1,4694	ср.	13	202	1,0631	1,0636	сл.	17
111	1,4112	1,4120	сл.	4	120	1,0083	1,0093	ср.	44

многими другими металлами (6), имеющими близкие к Mg величины атомного радиуса (отношение $r_о/r_м$ в пределах 0,56—0,66).

Вместе с тем диборид магния по своей химической активности и растворимости в кислотах с образованием бороводородов существенно отличается от всех остальных боридов того же типа, для которых характерна высокая химическая инертность.

Нерастворимые бориды магния. Рентгеновское исследование показывает наличие во многих образцах борида магния двух индивидуальных продуктов, дающих различные рентгенограммы с большим числом линий (см. рис. 1). Обычно эти продукты, если они получены при температуре не выше 1100°, сопровождаются тем или иным количеством диборида магния. Однако, в отличие от MgB_2, бориды, образующиеся выше 900°, нерастворимы в HCl. Выделить монокристаллы высших боридов магния не удалось. Вследствие этого, а также сложности рентгенограммы пока не представляется возможным расшифровать структуру этих соединений.

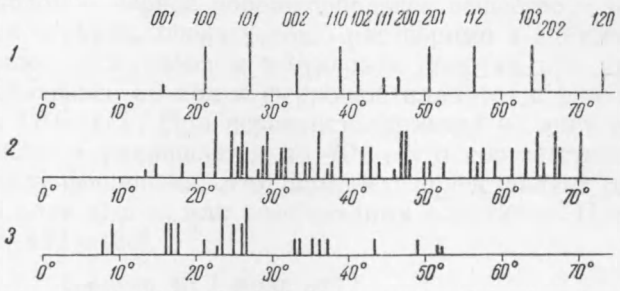


Рис. 1. Схемы рентгенограмм боридов магния. *1*—MgB_2, *2* — борид А, *3* — борид Б

Химический состав их также не может быть точно установлен вследствие наличия в каждом образце некоторого количества несвязанного элементарного бора, который невозможно аналитически определить раздельно. Так, в образцах, полученных при температуре 900—1050° (после удаления примеси MgB_2), процентное содержание магния колеблется от 19 до 28%, причем на ряде рентгенограмм обнаруживаются линии бора. Учитывая сказанное, а также тот факт, что более высокий процент магния в бориде получается в композициях, содержащих избыток магния, следует предполагать, что борид магния, образующийся при температуре не выше 1050° и условно обозначенный как борид А, имеет состав MgB_6 (теоретически должно быть 27,2% Mg и 72,8% B). Пониженное содержание магния по сравнению с теоретическим в образцах этого борида обусловлено, вероятно, малой термической стойкостью его, улетом магния и выделением избыточного бора в элементарном виде. При температуре 1050—1200° рентгенографически обнаруживается также фаза другого борида (борид Б) (см. рентгенограмму рис. 1, *3*), обычно с примесью борида А, причем количество последнего уменьшается по мере повышения температуры. Наиболее чистые образцы фазы Б содержат 18—22% Mg. Наконец, при температуре 1200° в некоторых образцах боридов (борид

В) процентное содержание магния уменьшается до 14—16%, т. е. приближается к теоретическому для состава MgB_{12} (15,5% Mg). К сожалению, индивидуальность этого соединения пока не удалось подтвердить ввиду неопределенного характера получаемых для него рентгенограмм.

Высшие бориды магния представляют собой темнокоричневые порошки. В запаянной трубке при длительном нагревании с HCl эти вещества частично разлагаются. Перекись водорода медленно окисляет их, однако значительно хуже, чем азотная кислота. Наилучший способ растворения этих боридов — сплавление Na_2CO_3 (с добавкой KNO_3) или с NaOH.

При прокаливании полиборидов магния с металлическим магнием при температуре 800—900° происходит обратная реакция образования MgB_2.

Государственный институт прикладной химии
Министерства химической промышленности

Поступило
20 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Moissan, Ann. de Chim., 8, 87 (1906). [2] R. C. Ray, J. Chem. Soc., 105, 2162 (1914). [3] A. Stock, The Hydrides of Boron and Silicon, 1933. [4] Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 9 изд., 1952. [5] M. W Travers, R. C. Ray, Proc. Roy. Soc. London, A, 87, 153 (1913). [6] R. Kiessling, Acta Chem. Scand, 4, 209 (1950)