

1. Степаненко О. Н., Рейтер Л. Г. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 12. -С. 1047—1052.
2. Герасенкова А. Н., Удовенко В. В. // Журн. неорган. химии. -1973. -18, № 9. -С. 2446—2449.
3. Герасенкова А. Н., Удовенко В. В. // Там же. -1974. -19, № 8. -С. 2478—2481.
4. Герасенкова А. Н., Удовенко В. В. // Там же. -1972. -17, № 8. -С. 2185—2188.
5. Герасенкова А. Н., Удовенко В. В. // Там же. -1972. -№ 2. - С. 444—446.
6. Герасенкова А. Н., Померанц Г. Б., Удовенко В. В. // Координац. химия. -1975. -1, № 11. -С. 1468—1471.
7. Герасенкова А. Н., Померанц Г. Б., Удовенко В. В. // Там же. -1977. -3, № 4. -С. 492.
8. Капанадзе Т. Ш., Гуля А. П., Новоторцев А. И. и др. // Там же. -1991. -17, № 7. -С. 934—940.
9. Пирский Ю. К., Степаненко О. Н., Чередник Е. О., Рейтер Л. Г. // Тез. доп. I Укр. електрохім. з'їзду. -Київ, 15-17 травня 1995 р. - С. 163.
10. Удовенко В. В., Рейтер Л. Г., Голубкова В. В. // Журн. неорган. химии. -1975. -20, № 6. -С. 1623—1626.
11. Рейтер Л. Г., Голубкова В. В. // Вестн. Киев. политехн. ин-та. Хим. машиностроение и технология. -1975. -Вып. 12. -С. 18—19.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М. -Л.: Химия, 1965.
13. Удовенко В. В., Евреев В. Н. // Известия вузов СССР. Химия и хим. технология. -1963. -6, № 1. -С. 8—12.

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”

Поступила 05.02.97

УДК 546.661.665

А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, В. В. Фоменко

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ

Исследована устойчивость к окислению на воздухе и в жидких реагентах синтезированных из простых веществ ультрадисперсных ($< 2 \mu\text{m}$) порошков боридов и борокарбидов алюминия состава AlB_2 , $\alpha\text{-AlB}_{12}$, $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$. В соответствии с химической устойчивостью эти соединения можно расположить в ряд: $\text{AlB}_{24}\text{C}_4 > \text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2 \gg \text{AlB}_{12} > \text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7 = \text{AlB}_2$. Химические свойства борокарбида $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$ подобны таким для B_4C .

Алюминий — один из немногих металлов, склонных к образованию тройного соединения с бором и углеродом (борокарбида), и единственный элемент, для которого надежно определены три борокарбидные фазы — $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$. Это совместно с известными боридными фазами AlB_2 , $\alpha\text{-AlB}_{12}$ открывает возможности для устанавления отличительных особенностей не только в свойствах, но и в образовании этого нового типа соединений по сравнению с хорошо исследованными боридными фазами. Интерес к данным соединениям в последнее время заметно повышается еще и потому, что некоторые из них относятся к сверхтвердым. Однако свойства и борокарбидов, и боридов алюминия мало изучены из-за отсутствия способов их синтеза в однофазном состоянии.

Поскольку ранее нами [1—5] предложены оригинальные способы синтеза высокодисперсных порошков всех борсодержащих фаз алюминия, целесообразно провести систематическое исследование свойств, в частности химической устойчивости боридов и борокарбидов алюминия.

В данной работе исследована химическая устойчивость высокодисперсных порошков боридов и борокарбидов алюминия по отношению к разнообразным жидким реагентам и кислороду воздуха при повышенных температурах. В исследовании использованы диборид AlB_2 , додекаборид $\alpha\text{-AlB}_{12}$ и борокарбиды $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ алюминия, синтезиро-

ванные согласно [1—5] из простых веществ. Согласно электронно-микроскопическим данным порошки данных соединений имели размер частиц 0.5—2.0 мкм. Химический (на содержание алюминия, бора, углерода и кислорода), рентгенофазовый (ДРОН 1 УМ с $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением и Ni-фильтром) и кристаллооптический (микроскоп МИН-8 в проходящем свете) анализы показали, что образцы высокодисперсных порошков каждого из соединений однофазны и по составу близки к формальному. Спектры ОЖЕ-электронов (рис. 1), снятые на ОЖЕ-микросзонде JAMP-10S, также

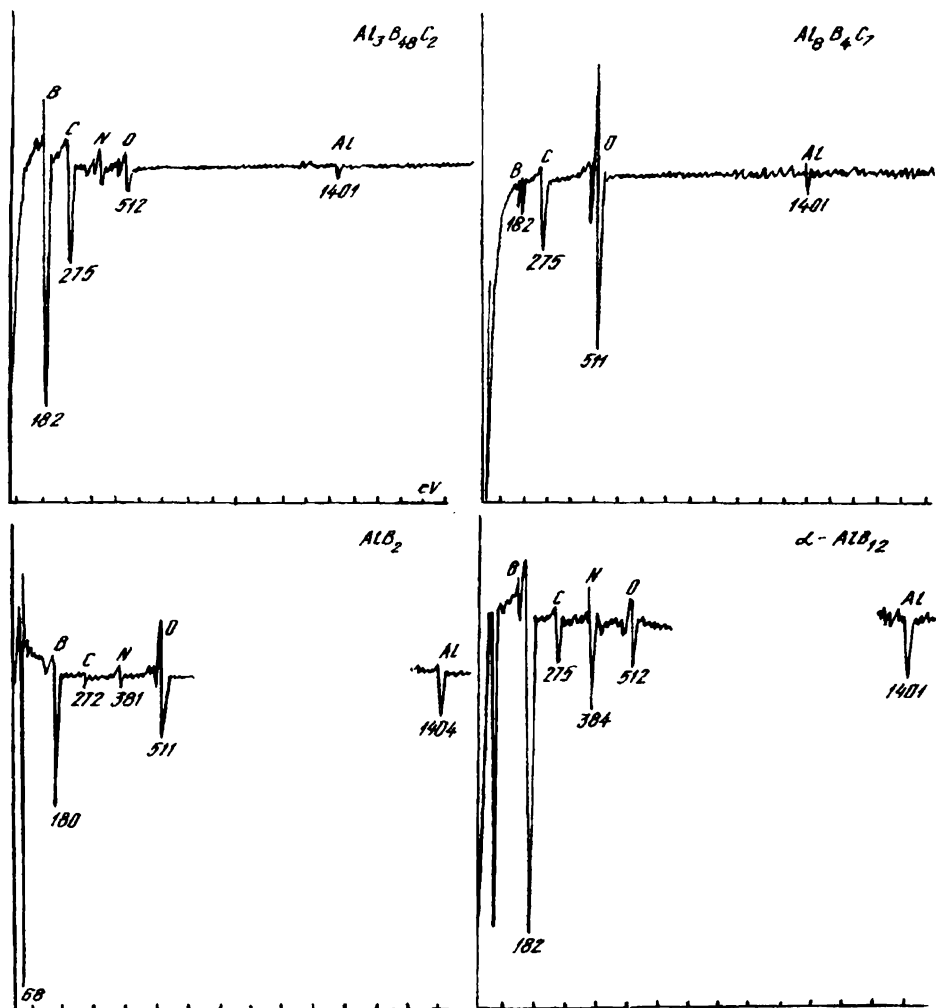


Рис. 1. ОЖЕ-спектры высокодисперсных порошков боридов и борокарбидов алюминия.

свидетельствуют, что состав поверхности образцов после травления ионами аргона приближается к формальному, в отличие от их исходной поверхности, обедненной алюминием и обогащенной бором, а в борокарбидах — еще и углеродом (табл. 1).

ИК-спектры порошков боридов и борокарбидов алюминия, полученные на спектрофотометре UR-20, свидетельствуют о существенном различии их полос поглощения (рис. 2). Для порошкообразного додекаборида алюминия в отличие от борокарбидов характерны весьма размытые полосы поглощения, удовлетворительно совпадающие с таковыми для монокристаллического образца $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [6]. ИК-полосы поглощения, полученные впервые нами для борокарбидов $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ и $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$, представлены в табл. 2.

Об устойчивости боросодержащих соединений алюминия в кислотах, щелочи и перекиси водорода судили по количеству B_2O_3 в фильтрате, получаемом после одночасового кипячения реагента с образцом. Из экспериментальных результатов, представленных в табл. 3, следует, что только диборид алюминия растворим практически нацело во всех реагентах. С другой стороны, только борокарбид состава $AlB_{24}C_4$ не растворяется ни в одном из используемых реагентов, в том числе и "царской водке". Борокарбид с низким содержанием бора $Al_8B_4C_7$ по устойчивости несколько превосходит диборид (также низкобористый), но заметно уступает, особенно по отношению к хлоридной, нитрат-сульфатной кислотам высокобористым AlB_{12} и тем более $Al_3B_{48}C_2$, т. е. борокарбиды оказываются бо-

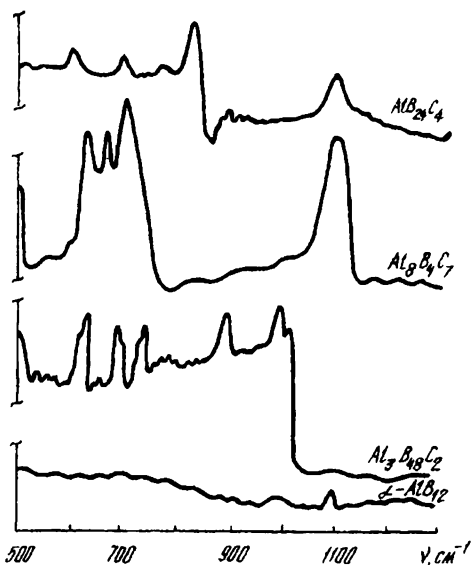


Рис. 2. ИК-спектры поглощения высокодисперсных порошков додекаборида и борокарбидов алюминия.

лее устойчивыми, чем соответствующие им (по содержанию бора) бориды. Таким образом, по увеличению устойчивости в кислотах и щелочах боросодержащие фазы алюминия могут располагаться в следующий ряд:



свидетельствующий, что устойчивость как боридной, так и борокарбидной фазы возрастает по мере повышения в ней соотношения B/Al . При этом борокарбиды как высокобористые, так и низкобористые устойчивее своих боридных аналогов — AlB_{12} и AlB_2 соответственно.

Т а б л и ц а 1

Состав по данным ОЖЕ-спектров порошков боридов и борокарбидов алюминия до и после травления ионами аргона

Вещество	Состав поверхности, % (мас.)									
	Исходный образец					После 5 мин травления аргоном				
	Al	B	C	O	N	Al	B	C	O	N
AlB_2	14.8	74.5	—	7.3	3.2	18.7	75.8	—	2.9	2.4
$\alpha-AlB_{12}$	7.7	78.5	—	5.8	7.6	8.9	80.1	3.4	4.0	5.3
$Al_3B_{48}C_2$	1.9	60.6	34	32.8	0.2	2.8	72.6	23.0	1.6	—
$AlB_{24}C_4$	2.0	39.8	56	21.6	—	4.7	44.6	48.5	1.2	—
$Al_8B_4C_7$	10.7	29.6	51	28.1	0.2	35.0	21.2	37.0	6.5	—

Т а б л и ц а 2

ИК-спектры поглощения борокарбидов $Al_8B_4C_7$ и $AlB_{24}C_4$

Вещество	Полосы поглощения, ν , cm^{-1}
$Al_8B_4C_7$	560, 635, 665, 700, 850, 1100
$AlB_{24}C_4$	590, 605, 685, 740, 770, 820, 900, 995, 1115

Таблица 3

Устойчивость порошков боридов и борокарбидов алюминия в жидких реагентах

Растворитель	Количество бора, перешедшего в раствор в виде B_2O_3 за 1 ч при температуре кипения растворителя, %				
	AlB_2	$\alpha-AlB_{12}$	$Al_3B_{48}C_2$	$AlB_{24}C_4$	$Al_8B_4C_7$
HCl (1:1)	98.8	Н.р.	Н.р.	Н.р.	19.4
HCl ($\rho=1.19$)	100	Н.р.	Н.р.	Н.р.	100
H_2SO_4 (1:1)	100	Н.р.	Н.р.	Н.р.	92.2
H_2SO_4 ($\rho=1.84$)	100	5.0	3.0	Н.р.	100
HNO_3 (1:1)	100	45.0	35.0	Н.р.	100
HNO_3 ($\rho=1.43$)	100	70.3	Н.р.	Н.р.	100
3 HCl + HNO_3	100	95.0	90.0	Н.р.	100
H_2O_2 (1:2)	93.7	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.
5%-й NaOH	75.9	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.
10%-й NaOH	100	12.0	10.0	Н.р.	45.0

Устойчивость порошков борсодержащих фаз алюминия на воздухе исследована в неизотермических условиях с использованием дериватографа Q-1500. Из кривых дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического (ДГА) анализов следует (рис. 3), что начало окисления низкобористых соединений заметно ниже, чем высокобористых. Вместе с тем скоростью окисления, оцененная по скорости привеса (табл. 4), примерно на порядок выше для высокобористых соединений. Следовательно, начиная окисляться при более высоких температурах, высокобористые фазы полностью окисляются при более низких температурах.

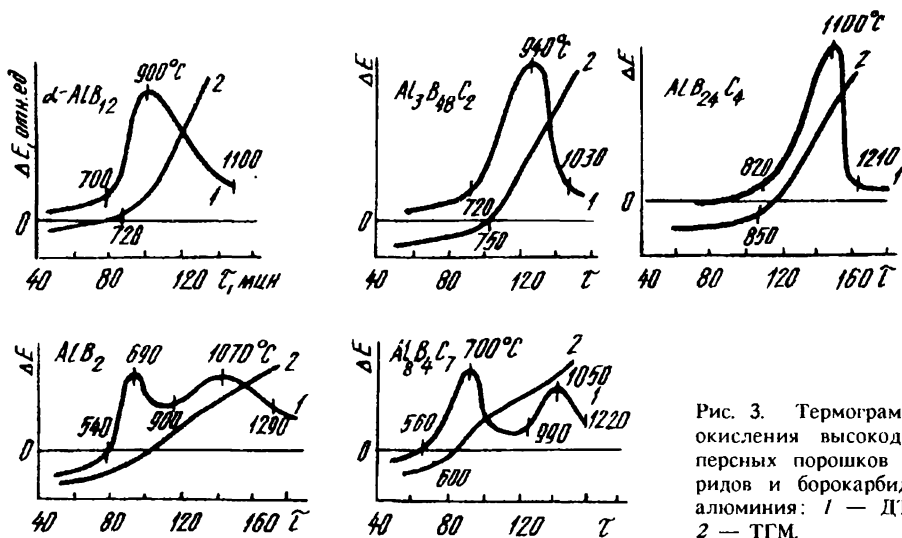


Рис. 3. Термограммы окисления высокодисперсных порошков боридов и борокарбидов алюминия: 1 — ДТА; 2 — ТГА.

Кривые ДТА для AlB_2 и $Al_8B_4C_7$ в отличие от высокобористых фаз имеют два максимума (рис. 3) со значительным сдвигом по температуре. Поскольку борсодержащие фазы алюминия, согласно рентгенофазовому и кристаллооптическому анализам, окисляются с образованием оксидов алюминия и бора и боратной фазы состава $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ и именно при окислении низкобористых соединений, исходя из соотношения в них Al/B,

Т а б л и ц а 4

Характеристика термограмм окисления боридов и борокарбидов алюминия на воздухе

Вещество	I стадия окисления			II стадия окисления		
	T, °C		Скорость привеса, I/мин	T, °C		Скорость привеса, I/мин
	начало	окончание		начало	окончание	
$V_{\text{крист}}$	550	940	$4.63 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
AlB_2	540	700	$1.13 \cdot 10^{-3}$	900	1290	$2.27 \cdot 10^{-3}$
$\alpha-AlB_{12}$	700	1100	$2.08 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
$Al_3B_{48}C_2$	720	1030	$1.86 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
$AlB_{24}C_4$	820	1210	$2.34 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
$Al_8B_4C_7$	560	750	$7.3 \cdot 10^{-3}$	990	1220	$3.3 \cdot 10^{-3}$

образование бората является более предпочтительным, можно предположить, что образующаяся поверхностная боратная пленка лимитирует в целом процесс окисления данных соединений, а в случае AlB_2 и $Al_8B_4C_7$ эта пленка ответственна еще и за “двугорбость” кривой ДТА. Повторное как бы начало окисления этих соединений наблюдается при температурах деблокирования поверхности в результате разложения бората и улетучивания B_2O_3 . Таким образом, по увеличению устойчивости в неизотермических условиях к окислению кислородом воздуха борсодержащие фазы алюминия располагаются в той же последовательности (I), что и по растворимости в жидких реагентах. Наиболее устойчивым является опять же борокарбид $AlB_{24}C_4$.

Из-за отсутствия в литературе каких-либо данных об электронной структуре борсодержащих соединений алюминия целесообразно объяснить, хотя бы качественно, установленное столь контрастное различие их свойств с точки зрения изменения природы химических связей $Al-B$ и $B-B$ в соединении в зависимости от величины в них соотношений V/Al и C/Al . Низкобористые соединения по исследованным химическим свойствам ближе к соединениям ионного типа, тогда как высокобористые проявляют ярко выраженные свойства ковалентных кристаллов. Поскольку как в дибориде, так и в додекабориде алюминия реализуются одни и те же связи $Al-B$ и $B-B$, то столь разная химическая устойчивость AlB_2 и AlB_{12} может быть обусловлена не столько количественным соотношением этих связей в формульной единице, сколько отличием в природе самих связей. В AlB_2 (и $Al_8B_4C_7$) доминирующими являются связи алюминий—неметаллы, в то время как в AlB_{12} (и $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{24}C_4$) — связи между неметаллами. Если в AlB_2 связи $B-B$ ответственны за двухмерные графитоподобные борные сетки, то в AlB_{12} связи $B-B$ реализуются в основном в икосаэдрах (а также между икосаэдрами). Понятно, что даже с кристаллохимической точки зрения степень ковалентности этих видов $B-B$ связей должна быть разной. С другой стороны, в AlB_2 связь $B-Al-B$ реализуется между двумя атомами бора разных борных сеток, а в AlB_{12} атом алюминия, размещенный в икосаэдрической пустоте, связан, примерно, с 10 атомами бора ближайших икосаэдров. Ковалентность, а точнее полярность этих видов $Al-B$ связей должна отличаться. Действительно, поскольку даже в дибориде титана отрицательный заряд сосредоточен на атоме бора, то в дибориде алюминия связь $Al-B$ должна быть более поляризована в направлении атома бора. В таком случае единичная связь $Me-B$ должна быть более ионной в AlB_2 по сравнению с таковой в TiB_2 и AlB_{12} . Поэтому AlB_2 по химическим свойствам

ближе к ионоподобным, чем металлоподобным (TiB_2) боридам магния и лития, растворяющимся не только в воде, но и в метаноле [7]. Следовательно, по мере увеличения в боридной фазе соотношения В/Al количество связей Al—В возрастает, но степень ионности единичной связи уменьшается, что и отражается в качественном изменении свойств при переходе от AlB_2 к AlB_{12} . Вследствие меньшей полярности связи Al—В в AlB_{12} по сравнению с AlB_2 крайне ненасыщенные в структуре чистого бора sp^3 -гибридизованные связи В—В насыщаются в структуре AlB_{12} менее, чем в борных сетках структуры AlB_2 . Вероятно, вследствие понижения прочности связи В—В в ряду MeB_2 — MeB_{12} —В бор растворяется уже в перекиси водорода, додекаборид алюминия только в азотной кислоте, а диборид, в частности магния, растворяется хотя и в воде, но с образованием боранов [7], т. е. с сохранением связей В—В при разрушении связи Al—В.

В борокарбидных фазах углерод, несомненно, способствует повышению вклада ковалентной компоненты в суммарную химическую связь, поэтому и низкобористый, и высокобористый борокарбиды химически устойчивее своих боридных аналогов (табл. 3). Если кристаллическая структура борокарбида $Al_3B_4C_2$ наличие связей Al—С не предполагает, то в детально еще не описанной структуре борокарбида $Al_8B_4C_7$ ($2Al_4C_3 \cdot B_4C$) связь Al—С должна быть доминирующей. Более ионный характер связи Al—С по сравнению со связью Al—В и определяет то, что карбид алюминия Al_4C_3 в отличие от диборида AlB_2 легко гидролизуются просто на воздухе. Более же высокая устойчивость $Al_8B_4C_7$ по сравнению с Al_4C_3 и AlB_2 обусловлена наличием в $Al_8B_4C_7$ ковалентных связей В—С, стабилизирующая роль которых заметна из сопоставления кристаллических структур и свойств AlB_{12} и $Al_3B_4C_2$.

Среди борокарбидов алюминия наиболее устойчивой является фаза $AlB_{24}C_4$, в которой максимальное соотношение В/Al и $(В+С)/Al$, т. е. фаза, в которой количество связей Al—В(С) наименьшее, а связей В—С — наибольшее. Особенно наглядно это видно, если представить борокарбидные фазы следующим образом:



Таким образом, химические свойства борсодержащих соединений алюминия в отличие от боридных фаз переходных и редкоземельных металлов существенно зависят от состава фазы, что обусловлено качественным изменением кристаллической структуры и природы химической связи при переходе от низкобористого соединения к высокобористому.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість до окислення на повітрі та в рідких реагентах синтезованих з простих речовин ультрадисперсних ($<2\mu m$) порошоків боридів та борокарбідів алюмінію складу AlB_2 , $\alpha-AlB_{12}$, $Al_3B_4C_2$, $Al_8B_4C_7$, $AlB_{24}C_4$. За хімічною стійкістю ці сполуки можна розташувати в ряд: $AlB_{24}C_4 > Al_3B_4C_2 \geq AlB_{12} > Al_8B_4C_7 = AlB_2$. Хімічні властивості борокарбиду $AlB_{24}C_4$ подібні таким для B_4C .

SUMMARY. The ultrafine ($<2\mu m$) powders of borides and boroncarbides AlB_2 , $\alpha-AlB_{12}$, $Al_3B_4C_2$, $Al_8B_4C_7$ and $AlB_{24}C_4$ synthesized from the simple substances was investigated on the oxidation resistance in air and liquid reagents. The arrange of the decrease their chemical resistance is following: $AlB_{24}C_4 > Al_3B_4C_2 \geq AlB_{12} > Al_8B_4C_7 = AlB_2$. Chemical properties boroncarbide $AlB_{24}C_4$ are similar B_4C .

1. Харламов А. И., Дуда Т. И., Лойченко С. В. и др. Тез. докл. XVI Всесоюз. конф. "Порошковая металлургия". -Свердловск, 1989. -Т. 2. -С. 69.
2. Харламов А. И., Дуда Т. И., Лойченко С. В., Фоменко В. В. Укр. республ. конф. по неорг. химии. -Симферополь, 1989. Т. 1. -С. 44.
3. Харламов А. И., Попова О. И., Лойченко С. В. // Там же. -1989. -Т. 1. -С. 132.
4. Харламов А. И., Семененко Н. П., Лойченко С. В., Дуда Т. И. // Сб.: Влияние высоких давлений на свойства материалов. -Киев: ИПМ АН УССР. -1990. -С. 83—86.
5. Харламов А. И., Лойченко С. В., Дуда Т. И., Павликов В. Н. // Сб.: Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов. -Киев: ИПМ АН УССР. -1991. -С. 132—139.

6. Корсукова М. Н., Попов В. Е., Гурин В. И. // Сверхтвердые материалы. -1980. -№ 6. -С. 7—8.
7. Серебрякова Т. И., Неронов В. Н., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. -Москва: Металлургия, 1991.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев
Киевский университет им. Тараса Шевченко
Украинский государственный университет пищевых технологий, Киев

Поступила 28.11.95,
вторично — 07.04.97

УДК 536.722:546.65

Н. П. Ефрюшина, В. Ф. Зинченко,
Е. М. Менчук, Ю. В. Воробьев, Л. В. Садковская

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ *

Предложен критерий основности оксидов, определяемый из размерно-зарядовых характеристик катионов металлов и неметаллов и энтальпии образования оксида. Из значений энтальпий образования сложных оксидов рассчитаны величины эффективных электроотрицательностей простых оксидов. Наблюдается обратная зависимость в изменении параметра основности и эффективной электроотрицательности оксидов. Показано влияние основности оксидов на ширину их области оптической прозрачности, что позволяет прогнозировать оптические свойства оксидных материалов.

Сложные композиции на основе оксидов металлов широко используются в качестве технологических материалов в энергетике, оптическом приборостроении и т.д. В этой связи возникает вопрос об оценке термической стабильности сложнооксидных материалов, а, следовательно, способности исходных оксидов к донорно-акцепторному (или, иначе, кислотно-основному) взаимодействию между собой. Как известно, мерой стабильности сложного, например, тройного, оксида, то есть его устойчивости к распаду на простые (бинарные) оксиды, является величина свободной энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ$) для реакции образования сложного оксида из простых оксидов. Однако в большинстве случаев термодинамические данные имеются лишь для ограниченного числа сложных оксидов.

Ранее [1] предпринимались попытки установить взаимосвязь между термической прочностью сложных оксидов и фундаментальными параметрами исходных оксидов. Однако при этом в качестве критерия основности (кислотности) оксида принимался обобщенный потенциал соответствующего катиона (z_k/r_k) и не учитывался характер связи металл — кислород (степень ее ионности). Нами [2] показана роль последнего фактора в стабильности сложного оксида; установлено, что основность (донорная способность) оксида тем выше, чем выше (по абсолютной величине) энтальпия его образования из элементов (в расчете на 1 экв.). Этот факт подтверждает, что гетерополярность связи металл—кислород возрастает с увеличением энтальпии образования оксида в соответствии с известным соотношением Полинга:

$$i = 1 - e^{-\frac{(-\Delta H^0)^{1/2}}{n}}$$

где n принимается равным 5, а ΔH^0 выражено в эВ/экв.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда правительства Украины и Международного научного фонда (грант № K2L100).