

24.1я73
Ф503

**ФИЗИКО-ХИМИЯ
БИНАРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ**

2017

Библиотека УдГУ



1000885472

**Ижевск
2014**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФБГОУ ВПО «УДМУРТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
БИОЛОГО - ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ФИЗИКО - ХИМИЯ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Ижевск – 2014

УДК 546.3(075.8)
ББК 24.115.1я73
Ф 503

Рекомендовано к изданию Учебно – методическим Советом УдГУ

Рецензент: доктор химических наук, профессор Корнев В.И.

Составитель - к.хим.н., профессор Л.Л. Макарова.

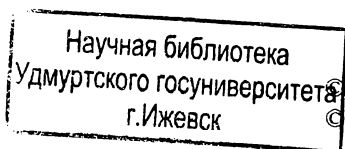
Ф 503 Физико-химия бинарных соединений металлов: Учебно - методическое пособие / составитель Л.Л.Макарова, - ФГБОУ ВПО “Удмуртский государственный университет”; Ижевск, 2014. – 80 с.

Учебное пособие представляет собой курс лекций по дисциплине “Физико – химия металлов и их бинарных соединений”. Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы I курса физико–энергетического факультета специальности “Химия, физика и механика новых материалов”, будет полезно для студентов других вузов и специальностей, изучающих химию.

В пособии приведены классификация, методы получения, физические и химические свойства и области применения бинарных соединений, таких как оксиды, гидриды, галогениды, пниктогениды, халькогениды, карбиды, силициды, бориды, интерметаллиды: их физические и химические свойства. Курс лекций по физико - химии металлов представлен в отдельном учебно - методическом пособии.

929807

УДК 546.3(075.8)
ББК 24.115.1я73



Л.Л. Макарова, сост., 2014
© ФГОУВПО “Удмуртский государственный университет”, 2014

Содержание

Глава 1 Классификация и строение бинарных соединений.....	4
Глава 2 Оксиды металлов.....	7
Глава 3 Гидриды металлов.....	13
Глава 4 Галогениды металлов.....	19
Глава 5 Пниктогениды металлов.....	23
Глава 6 Халькогениды металлов.....	33
Глава 7 Карбиды металлов.....	46
Глава 8 Силициды металлов.....	56
Глава 9 Бориды металлов.....	60
Глава 10 Интерметаллиды.....	65
Глава 11 Общее в получении, распространении, свойствах и применении бинарных соединений.....	72
Список используемой литературы.....	76

Глава 1 Классификация и строение бинарных соединений

1.1 Введение

Бинарные соединения — это сложные вещества, не относящиеся к классам оксидов, гидроксидов и солей и состоящие из катионов и бескислородных анионов (реальных или условных) (Рис.1).



Рис. 1. Классификация неорганических соединений

1.2 Номенклатура бинарных соединений

Названия бинарных соединений составляют из двух слов. В русском языке первым словом обозначают более электроотрицательный элемент (реальный или условный анион), составляя его из латинского корня названия элемента с окончанием **-ид**, вторым словом является русское название менее электроотрицательного элемента (реального или условного катиона) в родительном падеже:

Al₂S₃ - сульфид алюминия;

Mg₃N₂ - нитрид магния.

В случае если менее электроотрицательный элемент имеет несколько положительных степеней окисления, в названии следует указать, либо его степень окисления, либо число атомов аниона, используя числовые приставки:

FeCl₃ - хлорид железа(III);

FeCl₂ - дихлорид железа;

Если соединение содержит катионы нескольких металлов или анионы нескольких неметаллов, то при написании формулы придерживаются того же порядка, как и в случае соответствующих бинарных соединений, а называют вещество справа налево, используя дефис:

SnBrCl_3 – трихлорид-бромид олова;

KNaCl_2 – хлорид натрия-калия;

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ – оксид-хлорид меди(II);

CaTiO_3 – оксид титана(VI)-кальция;

Несколько соединений имеют свои собственные, прочно укоренившиеся названия, которые оставлены за ними во всех вариантах современных номенклатур:

Al_2O_3 – корунд;

Fe_3C –цементит.

1.3 Классификация бинарных соединений

Химические свойства бинарных соединений разнообразны и рассматриваются в неорганической химии отдельно для неметаллов разных групп Периодической системы; в этом случае классификация проводится по виду анионной:

- а) *галогениды*: OF_2 , HF , KBr , PbI_2 , NH_4Cl , BrF_3 , IF_7
- б) *халькогениды*: H_2S , Na_2S , ZnS , As_2S_3 , NH_4HS , K_2Se , NiSe
- в) *нитриды*: NH_3 , $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, U_3N , Mg_3N_2 , AlN , Si_3N
- г) *карбиды*: CH_4 , Be_2C , Al_4C_3 , Na_2C_2 , CaC_2 , Fe_3C , SiC
- д) *силициды*: Li_4Si , Mg_2Si , ThSi_2
- е) *гидриды*: LiH , CaH_2 , AlH_3 , SiH_4
- ж) *пероксиды*: H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2
- и) *надпероксиды*: HO_2 , KO_2 , $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$

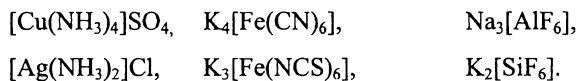
По типу химической связи среди этих бинарных соединений, различают:

ковалентные: OF_2 , IF_7 , H_2S , P_2S_5 , NH_3 , H_2O_2

ионные: NaI , K_2Se , Mg_3N_2 , CaC_2 , Na_2O_2 , KO_2 (Рис.1).

Встречаются *двойные* (с двумя разными катионами) и *смешанные* (с двумя разными анионами) бинарные соединения, например, KMgCl_3 , $(\text{FeCu})\text{S}_2$ и $\text{Pb}(\text{Cl})\text{O}$, SCl_2O_2 , AsOF_3 .

Все ионные комплексные соли (кроме гидроксокомплексных, также относятся к этому классу сложных веществ (хотя обычно рассматриваются отдельно), например:



К бинарным соединениям относятся ковалентные комплексные соединения без внешней сферы, например, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

1.4 Строение бинарных соединений

. Систематика бинарных соединений по характеру химической связи позволяет на основании положения компонентов в Периодической системе прогнозировать особенности кристаллохимического строения этих соединений. При этом существенную роль играют три фактора. Во-первых, это разность электроотрицательностей. При значительной разности ЭО образуются ионные солеобразные соединения (например, галогениды щелочных металлов). При небольшой разности ЭО взаимодействие компонентов приводит к образованию бинарных соединений с преимущественно ковалентным типом связи (например, соединения $\text{A}^{\text{III}} \text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}} \text{B}^{\text{VI}}$ — InP , GaAs , ZnS , CdTe и т.п.). Во-вторых, это размерный фактор, который определяет возможность образования фаз внедрения с ковалентно-металлическим типом связи. В-третьих, это относительное содержание анионообразователя в формульной единице соединения в системе с несколькими промежуточными фазами. Так, например, в системах с участием переходных металлов, с одной стороны, и кислорода, фосфора, кремния и т.п. — с другой, существует большое число промежу-

точных фаз (Ti_6O , Ti_3O , TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 в системе $Ti\sim O$; Co_2P , CoP , CoP_3 в системе $Co; P$; Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , $NiSi$, $NiSi_2$ в системе $Ni-Si$). Характер химической связи в них изменяется от преимущественно металлического до преимущественно ковалентного по мере увеличения относительного содержания неметаллического компонента.

В соответствии с преобладающим типом химической связи в бинарных соединениях реализуются различные кристаллические структуры: плотно упакованные ОЦК и другие для металлов (координационные числа 8, 12 и более), менее плотно упакованные (к.ч. 6, 8) для солеобразных ионных кристаллов и «рыхлые» структуры с невысокими координационными числами (к.ч. < 4) для ковалентных соединений. В последнем случае возможно также образование слоистых, цепочечных и молекулярных кристаллических структур.

Глава 2 Оксиды металлов

2.1 Введение

Оксид (*окисел, окись*) — бинарное соединение химического элемента с кислородом в степени окисления -2 , в котором сам кислород связан только с менее электроотрицательным элементом. К оксидам также не относят соединения, в которых атомы кислорода связаны друг с другом. Примерами таких соединений служат пероксиды H_2O_2 , Li_2O_2 , BaO_2 (степень окисления кислорода -1), надпероксид калия KO_2 (степень окисления кислорода $-1/2$), озонид калия KO_3 (степень окисления кислорода $-1/3$). Все эти соединения, за исключением перекиси водорода, представляют собой ионные кристаллы, образованные ионами металла и молекулярными ионами кислорода.

2.2 Номенклатура

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК, оксиды называют словом «оксид», после которого следует наименование химического элемента в родительном падеже, например: Na_2O — оксид натрия, Al_2O_3 — оксид алюминия. Если элемент имеет переменную степень окисления, то в названии

оксида указывается его степень окисления римской цифрой в скобках сразу после названия (без пробела). Например, Cu_2O — оксид меди(I), CuO — оксид меди(II), FeO — оксид железа(II), Fe_2O_3 — оксид железа(III).

Часто используют и другие наименования оксидов по числу атомов кислорода: если оксид содержит только один атом кислорода, то его называют *монооксидом* или *моноокисью*, если два — *диоксидом* или *двуокисью*, если три — то *триоксидом* или *триокисью* и т. д. Например: монооксид углерода CO , диоксид углерода CO_2 , триоксид серы SO_3 .

Также распространены исторически сложившиеся (тривиальные) названия оксидов, например, угарный газ CO , корунд Al_2O_3 , кварц SiO_2 и т. д. В начале XIX века и ранее тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды, химики называли «землями».

2.3 Классификация

В зависимости от химических свойств различают:

1) *Солеобразующие оксиды*:

○ *основные оксиды* (например, оксид натрия Na_2O , оксид меди(II) CuO): оксиды металлов, степень окисления которых I—II;

○ *кислотные оксиды* (например, оксид серы(VI) SO_3 , оксид азота(IV) NO_2): оксиды металлов со степенью окисления V—VII и оксиды неметаллов;

○ *амфотерные оксиды* (например, оксид цинка ZnO , оксид алюминия Al_2O_3): оксиды металлов со степенью окисления III—IV и исключения (ZnO , BeO , SnO , PbO);

2) *Несолеобразующие оксиды*: оксид углерода(II) CO , оксид азота(I) N_2O , оксид азота(II) NO .

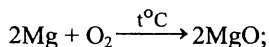
3) *Солеобразные (двойные)*: Fe_3O_4 , Pb_3O_4 .

2.3.1 Основные оксиды

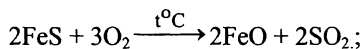
Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Основным оксидам соответствуют основания. Например, оксиду кальция CaO отвечает гидроксид кальция Ca(OH)₂, оксиду кадмия CdO – гидроксид кадмия Cd(OH)₂.

Получение

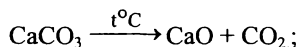
1. Непосредственное взаимодействие металла с кислородом:



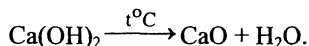
2. Горение сложных веществ:



3. Разложение солей кислородсодержащих кислот:



4. Разложение оснований:

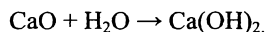
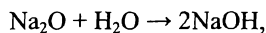


Физические свойства

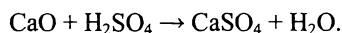
Все основные оксиды – твердые вещества, чаще не растворимые в воде, окрашенные в различные цвета, например, Cu₂O –красного цвета, MgO – белого.

Химические свойства

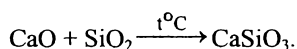
1. Основные оксиды взаимодействуют с водой с образованием оснований. Непосредственно в реакцию соединения с водой вступают только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов:



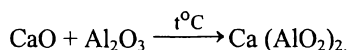
2. Взаимодействие с кислотами с образованием соли и воды:



3. Взаимодействие с кислотными оксидами с образованием соли:



4. Взаимодействие с амфотерными оксидами:



2.3.2 Амфотерные оксиды

Оксиды, гидратные соединения которых проявляют свойства как кислот, так и оснований, называются амфотерными. Например: оксид алюминия Al_2O_3 , оксид марганца (IV) MnO_2 .

Получение

Способы получения амфотерных оксидов аналогичны основным оксидам.

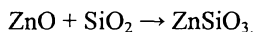
Физические свойства

Поскольку это оксиды металлов, то они, как и основные оксиды, твердые вещества, мало или нерастворимые в воде. (Al_2O_3 – нерастворим в H_2O). Некоторые из них имеют характерную окраску (Fe_2O_3 – бурый).

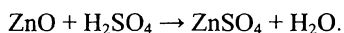
Химические свойства

1. С водой не взаимодействуют.

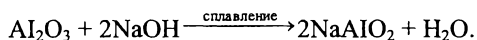
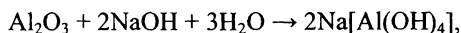
2. Взаимодействие с кислотными оксидами с образованием солей при сплавлении (основные свойства):



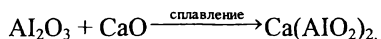
3. Взаимодействие с кислотами с образованием соли и воды (основные свойства):



4. Взаимодействие с растворами и расплавами щелочей с образованием соли и воды (кислотные свойства):



5. Взаимодействие с основными оксидами (кислотные свойства):



2.4 Общие физические свойства

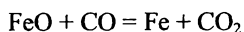
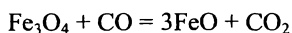
При комнатной температуре большинство оксидов - твердые вещества (CaO , Fe_2O_3 и др.), некоторые-жидкости (H_2O , Cl_2O_7 и др.) и газы (NO , SO_2 и др.). Химическая связь в оксидах - ионная и ионно-ковалентная. Температуры плавления и кипения оксидов понижаются с возрастанием в них доли ковалентной связи. Многим оксидам в твердом состоянии присущ полиморфизм. Некоторые оксиды элементов III, IV, V гр. (напр., B, Si, As, P) образуют рентгеноаморфные стекла. Оксиды *s*- и *p*-элементов (например, MgO , Al_2O_3 , SiO_2) - диэлектрики, оксиды переходных металлов (Fe, Cr и др.) часто

обладают свойствами полупроводников. Некоторые оксиды - пьезоэлектрики (напр., кварц), ферромагнетики (оксиды Fe, Cr(IV) и др.).

Вследствие своей многочисленности, разнообразия свойств и доступности оксиды представляют исключительно важный класс неорганических веществ. Оксиды широко распространены в природе. Многие минералы являются оксидами (гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , касситерит SnO_2 и др.). Многие элементы находятся в природе в виде своих соединений с кислородом, т.е. оксидов. Руды различных металлов часто являются именно оксидами этих металлов. Например, железные руды – красный железняк Fe_2O_3 , магнитный железняк Fe_3O_4 (смесь оксидов $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$), бурый железняк – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{Fe}(\text{OH})_3$; алюминиевая руда боксит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ и так далее.

2.5 Применение

Важнейшим применением оксидов металлов является получение металлов путем их восстановления. Например, в доменной печи происходит восстановление оксидов железа с образованием металлического железа:



Если оксиды нерастворимы в воде, то люди умело используют и это их свойство. Например, оксид цинка ZnO – вещество белого цвета, поэтому используется для приготовления белой масляной краски (цинковые белила). Поскольку ZnO практически не растворим в воде, то цинковыми белилами можно красить любые поверхности, в том числе и те, которые подвергаются воздействию атмосферных осадков. Нерастворимость и неядовитость позволяют использовать этот оксид при изготовлении косметических кремов, пудры. Фармацевты делают из него вяжущий и подсушивающий порошок для наружного применения.

Такими же ценными свойствами обладает оксид титана (IV) – TiO_2 . Он тоже имеет красивый белый цвет и применяется для изготовления титановых белил. TiO_2 не растворяется не только в воде, но и в кислотах, поэтому покрытия из этого оксида особенно устойчивы. Этот оксид добавляют в пластмассу для придания ей белого цвета. Он входит в состав эмалей для металлической и керамической посуды.

Оксид хрома (III) – Cr_2O_3 – очень прочные кристаллы темно-зеленого цвета, не растворимые в воде. Cr_2O_3 используют как пигмент (краску) при изготовлении декоративного зеленого стекла и керамики. Известная многим паста ГОИ (сокращение от наименования “Государственный оптический институт”) применяется для шлифовки и полировки оптики, металлических изделий, в ювелирном деле.

Благодаря нерастворимости и прочности оксида хрома (III) его используют и в полиграфических красках (например, для окраски денежных купюр). Вообще, оксиды многих металлов применяются в качестве пигментов для самых разнообразных красок, хотя это – далеко не единственное их применение.

Глава 3 Гидриды металлов

3.1 Введение

Гидриды – это соединения водорода с другими элементами. В зависимости от характера связи водорода различают три типа гидридов: ионные, металлические и ковалентные.

К ионным (солеобразным) гидридам относятся гидриды щелочных и щёлочноземельных металлов. Это белые кристаллические вещества, устойчивые в обычных условиях и лишь при нагревании разлагающиеся без плавления на металл и водород (кроме LiH , плавящегося при 680°C). Водой

энергично разлагаются с выделением водорода. Получаются при взаимодействии металлов с водородом при 200—600°C. LiH и NaH применяются в органическом синтезе как восстановители и конденсирующие агенты. CaH₂ — для высушивания и определения воды в органических растворителях, при получении порошков металлов из окислов, а также водорода. Раствором NaH в расплавленной щёлочи снимают окалину с металлических изделий. Ионное строение имеют и двойные гидриды — Борогидриды MeBH₄ и алюмогидриды MeAlH₄ (см.Алюминия гидрид), широко используемые в органическом синтезе в качестве эффективных восстановителей.

Гидриды переходных металлов принадлежат к типу металлических, т.к. по характеру химических связей они сходны с металлами. Эти гидриды в большинстве случаев являются соединениями переменного состава, и приводимые ниже формулы дают лишь предельное содержание в них водорода. Многие металлы способны поглощать значительное количество водорода с образованием твёрдых растворов, сохраняющих кристаллическую структуру данного металла. Напротив, истинные гидриды имеют структуру иную, чем исходный металл. Для металлов III группы периодической системы (подгруппа Sc и лантаноиды) характерно образование двух типов гидриды — MeH₂ и MeH₃. Металлы IV группы (подгруппа Ti) образуют гидриды MeH₂, а металлы V группы (подгруппа ванадия) — MeH. Гидриды металлов этих групп — хрупкие твёрдые вещества серого или чёрного цвета, получаются при действии водорода на мелкоиздробленные металлы при повышенных температурах. Металлы VI, VII и VIII групп (кроме палладия) при поглощении водорода не дают определённых химических соединений.

Гидриды переходных металлов служат катализаторами различных химических реакций. Способность металлов образовывать гидриды используется в высоковакуумной технике для связывания водорода. В результате образования гидридов, например, при действии паров воды на

раскалённый металл и при электролитическом выделении металлов, ухудшается качество металлов (появляется т. н. водородная хрупкость).

Гидриды переходных металлов I и II групп периодической системы, а также гидриды III группы (подгруппа Al) не образуются при взаимодействии металла с водородом. Они получаются, например, при восстановлении соединений этих металлов алюмогидридом лития LiAlH_4 в эфирном растворе. Все они при нагревании легко разлагаются на металл и водород.

Ковалентные гидриды образуются неметаллами.

3.2 Свойства по положению в периодической системе

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой солеподобные вещества. В чистом состоянии они белого цвета. Так, чистый гидрид лития белого цвета, но часто он бывает слегка окрашен в голубовато-серый цвет примесями, например, примесью металлического лития.

Своеобразные гидриды типа твердых растворов получают при непосредственном соединении некоторых металлов (например, палладия или тория) с водородом. Содержание водорода в них зависит от температуры и от давления водорода, применяемого при гидрировании; эти гидриды, следовательно, не имеют постоянного и строго определенного состава.

Наиболее определенными по составу являются гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. Их получают путем непосредственного соединения элементов при нагревании. Способ этот в принципе очень прост, но для получения чистых продуктов нужно соблюдать ряд подчас трудно выполнимых условий.

Исходные металлы не должны содержать окислов, так как последние водородом не восстанавливаются и остаются в гидриде в виде примесей к нему.

Примеси каких либо металлов также загрязняют образующийся гидрид. Применяемый водород должен быть очень тщательно очищен, так как практически все примеси к водороду — кислород или пары воды — будут связаны расплавленным металлом и перейдут в гидрид. Если требуется получить совершенно чистые гидриды, водород следует после обычной очистки и осушки пропустить еще раз через расплавленный калий или натрий.

Металлы и получаемые гидриды не должны взаимодействовать с материалом прибора. Подыскать такой материал довольно трудно, так как щелочные и особенно щелочноземельные металлы очень активны; последние легко разрушают фарфор, кварц, шамот и даже платину.

Керамические лодочки разрушаются вследствие восстановления окислов, входящих в состав фарфора, кварца и др., и продукты восстановления, например кремний, постепенно загрязняют образующийся гидрид. Платина постепенно насыщается щелочными и щелочноземельными металлами и становится хрупкой. Поэтому обычно при работах со щелочноземельными металлами пользуются стальными или никелевыми реакторами.

Из щелочных металлов калий, рубидий и цезий обладают наименее сильными восстановительными свойствами, и для работы с ними при умеренных температурах можно пользоваться фарфоровыми или кварцевыми лодочками. Натрий действует восстанавливающе на фарфор и стекло, и поэтому для работы с ним лучше пользоваться лодочками из алунита, алюминия или из мягкой стали. Литий по активности приближается к щелочноземельным металлам. Так как поверхность фарфоровой или кварцевой трубки прибора частично разрушается парами лития, лодочку рекомендуется помещать в трубочку, свернутую из листового железа.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов быстро разрушаются под действием влаги и кислорода воздуха, что иногда сопровождается

самовозгоранием. Поэтому хранить их следует в запаянных ампулах, в атмосфере сухого водорода или инертного газа.

3.3 Свойства гидридов

В гидридах металлов не водород отдает свой электрон, а металл избавляется от своей внешней электронной оболочки, образуя так называемую ионную связь с водородом. При этом атом водорода, принимая дополнительный электрон на ту же орбиту, по которой вращается уже имеющийся у него электрон, практически не меняет своего размера. А вот радиус иона атома металла – то есть атома без его внешней электронной оболочки – значительно меньше радиуса самого атома. Для железа и никеля радиус иона составляет примерно 0,6 от радиуса нейтрального атома, а для некоторых других металлов соотношение еще более внушительное. Подобное уменьшение размера ионов металла допускает их уплотнение в гидридной форме в несколько раз без какого-либо повышения давления в качестве следствия такого уплотнения!..

Причем эта способность к гиперуплотнению упаковки частиц гидридов экспериментально обнаруживается даже при обычных нормальных условиях (см. Табл. 1), а при высоких давлениях еще больше увеличивается.

Таблица 1. Физические свойства некоторых гидридов

Плотность, г/см	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	CaH ₂	SrH ₂	BaH ₂
Металл	0,534	0,971	0,862	1,532	1,903	1,55	2,60	3,50
Гидрид	0,816	1,396	1,43	2,59	3,42	1,90	3,26	4,21
Уплотне- ние, %	52,8	43,8	65,8	69,2	80,0	22,6	25,4	22,9

Вдобавок, сами гидриды способны еще и растворять в себе дополнительный водород. Эту их способность даже пытались в свое время использовать при разработке водородных автомобильных двигателей для хранения топлива.

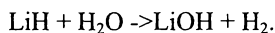
«...например, один кубический сантиметр гидрида магния вмещает водорода по весу в полтора раза больше, чем его содержится в кубическом сантиметре жидкого водорода, и в семь раз больше, чем в сжатом до ста пятидесяти атмосфер газе!»

Одна проблема – при нормальных условиях гидриды очень неустойчивы...

3.4 Применение

- Очистка водорода и водородные фильтры
- Порошковая металлургия
- Использование металлогидридов в ядерных реакторах в качестве замедлителей, отражателей и т. д.
 - Разделение изотопов
 - Термоядерные реакторы — извлечение трития из лития
 - Устройства для диссоциации воды
 - Электроды для топливных элементов и батарей
 - Аккумуляция водорода для автомобильных двигателей на базе металлогидридов
 - Тепловые насосы на базе металлогидридов, включая кондиционеры для автотранспорта и жилища
 - Преобразователи энергии для тепловых электростанций
 - Хранение и транспортировка водорода
- Существуют также разнообразные способы получения водорода, которые, хотя и не имеют большого промышленного значения, в некоторых

случаях могут оказаться экономически наиболее выгодными. Очень чистый водород получается при гидролизе очищенных гидридов щелочных металлов; при этом из малого количества гидрида образуется много водорода:



Глава 4 Галогениды металлов

4.1 Введение

Галогены – химические элементы главной подгруппы VII группы. Электронная конфигурация $ns^2 np^5$ - для образования конфигурации инертного газа им недостает 1-го электрона. Все галогены — окислители, поэтому встречаются в природе только в виде соединений. К галогенам относятся фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At.

Галогениды – соединения галогенов с другими элементами. Мы будем рассматривать бинарные соединения галогенов с металлами.

Галогениды металлов являются типичными солями. Характеризуются ионным типом связи, где ионы металла имеют положительный заряд, а ионы галогена отрицательный. Имеют кристаллическую решетку.

Восстановительная способность галогенидов повышается в ряду Cl⁻, Br⁻, I⁻.

Растворимость малорастворимых солей уменьшается в ряду AgCl — AgBr — AgI; в отличие от них, соль AgF хорошо растворима в воде. Большинство же солей галогеноводородных кислот хорошо растворимы в воде.

4.2 Химическая связь

По характеру связи элемент-галоген простые галогениды подразделяют на ионные и ковалентные. В действительности связи имеют смешанный характер с преобладанием вклада той или иной составляющей. Галогениды щелочных и щзм, а также других металлов - типичные соли, в которых

преобладает ионный характер связи. Большинство из них относительно тугоплавки и малолетучи, хорошо растворимы в воде; в водных р-рах почти полностью диссоциируют на ионы.

4.3 Номенклатура

По участвующему в соединении галогену галогениды называются фторидами, хлоридами, бромидами, иодидами и астатидами, далее указывается металл в родительном падеже.

Из наиболее важных галогенидов можно привести следующие: хлорид натрия (каменная соль, поваренная соль, галлит) – NaCl, хлорид калия - KCl, иодид серебра – AgI, бромид серебра – AgBr.

4.4 Общие свойства по периодической таблице элементов Д.И.Менделеева

Р-римость в воде ионных галогенидов, как правило, уменьшается от иодидов к фторидам. Хлориды, бромиды и иодиды Ag⁺, Cu⁺, Hg⁺ и Pb⁺ плохо растворимы в воде.

4.5 Физические свойства

Таблица 2. Физические свойства некоторых галогенидов.

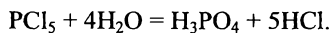
В-во	tпл, °С	tкип, °С	Плотность (при 25 °С),	В-во	tпл, °С	tкип, °С	Плотность (при 25 °С),
LiF	848,2	1673	2,640	AlF	1291	-	2,88
LiCl	605	>1300	2,07	AlCl	192.4	120	01.02.48
LiBr	552	1265	3.464	AlBr	97,5	255	3,205
LiI	459	1171	4,08	AlI	188.3	382.5	3,98

CsF	682;	1290	3,586	ZnF	872	1500	4.95
CsCl	646	1284	3,983	ZnCl	322	722	2,9
CsBr	637	1279	4,43	ZnBr	394	697	01.04.19
CsI	621	1276	4,509	ZnI	446	1150	4.74

4.6 Химические свойства

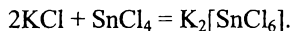
Хлориды

Хлориды – соединения хлора с менее электроотрицательными элементами. Степень окисления Cl в этих соединениях -1. По характеру химической связи X. подразделяют на ионные и ковалентные; ковалентные связи в X. являются полярными. X.щелочных, ЩЗМ, аммония, алкиламмония, d- и f-элементов в их низших степенях окисления (например, $MnCl_2$) - типичные соли. В водных растворах они почти полностью диссоциируют на ионы. Увеличение числа атомов хлора в молекулах X. приводит, как правило, к уменьшению полярности химической связи и термической стойкости X., увеличению их летучести и склонности к гидролизу. Малорастворимые в воде хлориды - $AgCl$, $CuCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$. Хлориды же неметаллов в большинстве случаев подвергаются в воде полному гидролизу, например:



Некоторые хлориды неметаллов - комплексные соединения, например, кристаллич. PCl_5 состоит из ионов $[PCl_4]^+$ и $[PCl_6]^-$. Хлориды брома и иода относят к межгалогенным соединениям. Для ряда хлоридов характерна ассоциация и полимеризация в жидкой и газовой фазах с образованием хлоридных мостиков между атомами. Например, $AlCl_3$ в газовой и жидкой фазах образует димер, причем энергия разрыва двух мостиковых связей 130 кДж/моль.

Многие хлориды взаимодействуют между собой, образуя комплексные соединения, например:



Для обнаружения хлоридов, образующих в водном растворе Cl^- раствор хлоридов подкисляют HNO_3 и добавляют раствор AgNO_3 , при этом сразу же выпадает белый хлопьевидный осадок AgCl , постепенно темнеющий на свету и растворяющийся в водном NH_3 .

В природе хлориды образуют многочисленные минералы, например, галит NaCl , сильвин KCl , карналлит $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, бишофит $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Значит. количества хлоридов содержат морские воды, соляные, подземные рассолы. Некоторые хлориды, например, NaCl , KCl и CaCl_2 , входят в состав живых организмов.

4.7 Применение

Галогениды используются для изготовления однослойных и многослойных оптических покрытий, охватывающих ультрафиолетовый, видимый и инфракрасный диапазоны спектра.

NaCl — является важнейшей приправой к пище, служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др., используется для консервирования продуктов питания.

KCl - ценное калийное удобрение.

Хлорид цинка ZnCl_2 — используют для пропитки древесины в целях предохранения от гниения; применяют также при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет пленку оксида, и припой хорошо пристает к металлу). Известны кристаллогидраты $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Хлорид бария BaCl_2 — ядовитое вещество, используется для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Хлорид кальция CaCl_2 (безводный) — широко применяют для осушения газов (образуется кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в медицине.

Хлорид алюминия AlCl_3 (безводный) — часто используется как катализатор при органическом синтезе.

Хлорид ртути (II), или сулема, HgCl_2 — сильный яд; очень разбавленные растворы соли применяют как сильнодействующее дезинфицирующее средство, используют также для протравливания семян, дубления кожи; в органическом синтезе.

Хлорид серебра AgCl — используется в фотографии.

Бромид серебра AgBr — в фото- и кинопромышленности. Бромиды в медицине используются для успокоения нервной системы.

Иодид серебра AgI — используется как светочувствительный материал.

Раствор иода в водном растворе иодида калия $\text{KI} + \text{I}_2$ — является раствором люголя и используется в медицине.

Глава 5. Пниктогениды металлов

5.1 Введение

Пниктогены (гр. "удушливый") - это химические элементы 15-й группы периодической таблицы химических элементов. В группу входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Все элементы имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня атома ns^2np^3 и могут проявлять в соединениях степени окисления от -3 до $+5$.

Пниктогениды - это бинарные соединения с подгруппой азота (нитриды, фосфи́ды, арсениды).

Нитриды – бинарные соединения азота с металлами и более электроположительными, чем сам азот, неметаллами.

Фосфи́ды – бинарные соединения фосфора с другими менее электроотрицательными химическими элементами, в которых фосфор проявляет отрицательную степень окисления.

Арсениды – бинарные соединения мышьяка с более электроположительными элементами и металлами, кроме Sb, Bi, Pb и Tl.

5.2 Номенклатура

Само название этого класса бинарных соединений – пниктогениды – включает приставку “пникто”, что означает с греческого удушливый, плохо пахнущий, душающий. В некоторых источниках сказано, что название происходит от слияния названий химических элементов входящих в эту группу: фосфора, мышьяка и азота.

Названия самих же бинарных соединений образуются добавлением к названию более электроотрицательного элемента суффикса –ид, после которого следует наименование химического элемента в родительном падеже.

Например: нитрид магния Mg_3N_2 , фосфид кальция Ca_3P_2 , арсенид алюминия $AlAs$ и т.д.

Так же, к примеру, такое соединение как нитрид лития, ещё называют азотистым литием, а фосфид магния, фосфористым магнием, а арсенид бария, мышьяковистым барием.

В случае арсенидов существует много минералов, у которых собственные другие названия, к примеру:

Акташит — сульфоарсенид ртути меди ($\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_5\text{S}_{12}$). Черный с сильным металлическим блеском.

Полкановит — очень редко встречающийся минерал родия из класса арсенидов ($\text{Rh}_{12}\text{As}_7$). Серого, коричневатого-серого цвета.

Скуттерудит — минерал, а также группа минералов с общей теоретической химической формулой $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$, арсениды кобальта и никеля. Присутствуют примеси железа, меди и висмута. Оловянно-белый, участки с розоватым налётом.

Сперрилит — минерал, арсенид платины, который является основной рудой платины (PtAs_2). Оловянно-белый.

5.3 Физические, химические свойства и применение

Нитриды

По типу химической связи нитриды делят на ионные, ковалентные и металлоподобные (ионно-ковалентно-металлические). Атомы азота в нитридах могут принимать электроны партнера (образуется стабильная электронная конфигурация s^2p^6) или отдавать электрон партнеру (стабильная конфигурация sp^3). В первом случае соединения обладают четко выраженной ионной связью, во втором - типично металлической, причем в обоих случаях им сопутствует определенная доля ковалентной составляющей. Ковалентная связь является основной в соединениях азота с бором и кремнием.

Нитриды с преимущественно ионной связью образуют металлы I и II гр. периодической системы, атомы которых имеют внешние s -электроны. Эти нитриды имеют составы, отвечающие обычным валентным соотношениям, что обуславливает их ионный характер (они подвергаются гидролизу с выделением NH_3 , обладают высоким электрическим сопротивлением, проявляют полупроводниковые свойства).

К ковалентным нитридам относят нитрид бора, нитрид кремния, а также нитрид алюминия, нитриды галлия. Ковалентные нитриды-диэлектрики, полупроводники с широкой запрещенной зоной.

Таблица 3. Физические свойства некоторых нитридов

Нитрид	Сингония	Т.пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль
Li_3N	Гексагон.	845	1,28	- 49,5
Na_3N	Ромбоэдрич.	-	1,84	- 3,6
K_3N	Тетрагон.	-	-	20
Be_3N_2	Кубич.	2200	2,72	- 134,7
Mg_3N_2	То же	2230	2,74	- 110,2
$\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$	Тетрагон.	-	1,16	- 105,0
$\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$	Кубич.	-	2,64	-

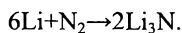
Нитриды с преимущественно металлической связью образуют переходные металлы. Эти соединения характеризуются широкими областями гомогенности, высокой электрической проводимостью и ее положительным температурным коэффициентом, высокими температурами плавления, твердостью, высокой энтальпией образования (табл. 3).

Механические свойства нитридов зависят от прочности химической связи, степени ее ковалентности, а также от структуры (величины зерен, состояния границ зерен, степени дефектности кристаллической решетки). Большинство нитридов очень твердые и хрупкие вещества, их пластичная деформация возможна только при высоких температурах и напряжениях.

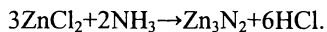
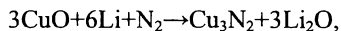
Таблица 4. Физические свойства некоторых нитридов

Нитрид	Сингония	Т.пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	Модуль упругости, ГПа	Микро-твердость, ГПа	Электрич. проводимость, мкОм ⁻¹ ·м ⁻¹
TiN	Кубич.	2945	5,44	- 323,0	616	20,0	40
ZrN	То же	2955	7,30	- 371,5	510	16,0	18
HfN	—»	3330	13,38	- 373,6	480	22,0	32
Nb ₂ N	Гексагон.	2630	8,23	- 255,0	—	17,2	142
NbN	То же	2320*	8,30	= 237,8	493	14,0	78
TaN	—»	3360*	14,34	- 252,3	587	17,5	180
Cr ₂ N	—»	1740	6,51	- 105,5	310	15,7	79
CrN	Кубич.	1720	6,14	- 118,1	319,8	10,8	640
Mo ₂ N	Гексагон.	2000	9,44	- 69,5	—	6,3	20
WN	То же	—	15,93	—	—	—	—
Fe ₄ N	Кубич.	680*	7,21	- 10,9	—	—	—
Fe ₂ N	Ромбич.	500	7,35	- 3,8	—	—	—
UN	Кубич.	2850	14,40	- 290,8	—	5,94-6,59	183

Нитриды ионного типа получаются при взаимодействии металлов с азотом при температурах 700—1200 °С.

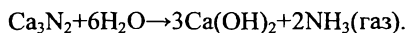
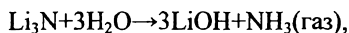


Другие нитриды можно получить взаимодействием металла с азотом или аммиаком или восстановлением оксидов, хлоридов металла углеродом в присутствии азота или аммиака при высоких температурах:

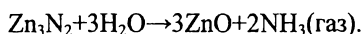


Нитриды образуются также в плазме в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазматронах. В последнем случае нитриды образуются как ультрадисперсные порошки с размером частиц 10-100 нм.

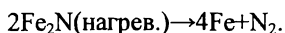
Нитриды ионного типа легко разлагаются водой и кислотами, проявляя основные свойства:



Металлоподобные нитриды в реакции с водой образуют оксиды и аммиак:

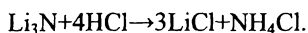


Нагревание нитридов элементов V, VI и VIII групп приводит к их разложению с выделением азота, низших нитридов и твердых растворов азота в металлах:

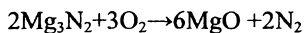


Нитриды бора, кремния, алюминия, индия, галлия и переходных металлов IV группы при нагревании в вакууме не разлагаются.

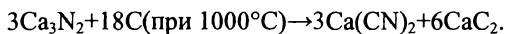
Нитриды элементов I и II групп разлагаются кислотами:



Окисление нитридов кислородом приводит к образованию оксидов металлов и азота:



Взаимодействие нитридов с углеродом приводит к карбидам и карбонитридам:



Нитридные покрытия придают изделиям твёрдость, коррозионную стойкость; находят применение в энергетике, космической технике.

Фосфи́ды

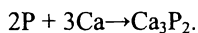
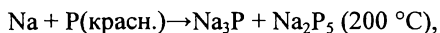
По типу химической связи фосфи́ды подразделяют на соединения с преимущественно ионной связью, металлоподобные и с преимущественно ковалентной связью.

К ионным относятся фосфи́ды щелочных и щел.-зем. элементов и металлов подгруппы цинка. Эти фосфи́ды легко гидролизуются водой, хорошо растворяются в кислотах с выделением PH_3 , сгорают в токе O_2 с образованием оксидов металлов и P, реагируют с галогенами. Некоторые из них обладают полупроводниковыми свойствами из-за того, что в межатомной связи присутствует определенная доля ковалентной составляющей. Металлоподобные фосфи́ды образуют главным образом переходные металлы. Их состав, как правило, не соответствует валентностям образующих их элементов. Эти фосфи́ды тугоплавки, устойчивы к действию воды и кислот. Их химическая стойкость растет с увеличением содержания P. Так, Ni_3P , Cr_3P , Fe_3P , Ti_3P легко разлагаются кислотами-окислителями (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4), а также щелочами. В то же время фосфи́ды состава TiP , VP , TaP , CrP , FeP , MnP не взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой и кислотами-окислителями. Они растворяются при нагревании в царской водке. Все металлоподобные фосфи́ды разлагаются смесью HF и HNO_3 и при сплавлении с щелочами и пероксидами металлов.

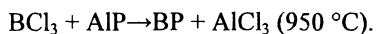
Ковалентные фосфи́ды образуются непереходными элементами III и IV гр. периодической системы (кроме Tl). Они тугоплавки, их химическая стойкость к воде и другим агрессивным средам сильно зависит от чистоты образца. Особенно устойчивы высоко чистые вещества. Все твердые ковалентные фосфи́ды- полупроводники, ширина запрещенной зоны которых тем больше, чем выше доля ионной связи в них. Типичные полупроводниковые фосфи́ды этой группы представляют собой координационные соединения, в которых помимо простых ковалентных связей присутствуют донорно-акцепторные связи. При этом атом P - донор, а

атомы более электроположительных элементов - акцепторы электронной пары. Ферромагнитные металлы могут образовывать и ферромагнитные фосфиды, например Fe_3P и CoP .

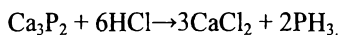
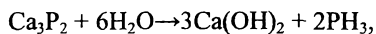
Большинство фосфидов представляют собой соединения фосфора с типичными металлами, которые получаются прямым взаимодействием простых веществ:



Фосфид бора можно получить как прямым взаимодействием веществ при температуре около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, так и реакцией трихлорида бора с фосфидом алюминия:



Фосфиды металлов — неустойчивые соединения, которые разлагаются водой и разбавленными кислотами. При этом получается фосфин и, в случае гидролиза, — гидроксид металла, в случае взаимодействия с кислотами — соли:



Фосфиды Fe и Ni употребляют для создания износостойких покрытий на деталях машин. Благодаря самопроизвольному выделению горючих фосфинов во влажном воздухе Mg_3P_2 и Ca_3P_2 являются компонентами специальных сигнальных устройств и пиротехнических составов. Фосфиды токсичны из-за выделения PH_3 .

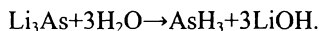
Арсениды

Арсениды - кристаллические высокоплавкие соединения с металлическим блеском, обычно серебристо-белого или светло-серого цвета (иногда желтого или красного). Известны для всех металлов (и полуметаллов), кроме Sb, Bi, Pb и Tl. Обладают полупроводниковой, полуметаллической или металлической (низшие арсениды) проводимостью. Некоторые арсениды переходных металлов, напр., Cr_2As и Fe_2As , - антиферромагнетики. MnAs - ферромагнетик. Некоторые арсениды, напр., MoAs_2 , Pd_2As , при $T < 1 \text{ K}$ становятся сверхпроводниками.

Щелочные металлы образуют арсениды типов MAs и M_3As , для Na и K известны NaAs_5 и KAs_2 . Из элементов I побочной подгруппы Cu образует плавящийся конгруэнтно (процесс, в котором состав жидкости совпадает с составом твердой фазы — химического соединения, из которого эта жидкость образовалась) Cu_3As наряду с другими низшими (например, Cu_8As , Cu_6As) и высшими (например, CuAs) арсенидами. Элементы II группы образуют арсениды типа M_3As_2 , плавящиеся конгруэнтно, и высшие MAs_2 (M - Be, Cd, Zn), MAs_3 и MAs_4 (M - щел.-зем. металл).

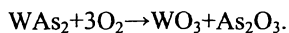
Элементы подгруппы IVa (кроме C и Pb) образуют плавящиеся конгруэнтно MAs . Для Si и Ge также известны MAs_2 , для Sn - Sn_3As_4 . Для элементов подгруппы Tl характерны соединения M_4As , MAs , MAs_2 . Переходные металлы V-VII групп образуют арсениды состава M_3As , M_2As , M_5As_2 , MAs , MAs_2 .

Арсениды щелочных металлов гидролизуются водой с выделением AsH_3 :



Арсениды щел.-зем. металлов с водой реагируют медленно, легко с разбавленными кислотами. Арсениды тяжелых металлов (d-элементов), как

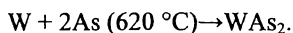
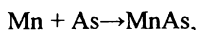
правило, с водой практически не взаимодействуют, реагируют с кислотами и при сплавлении - со щелочами. С увеличением содержания As в молекуле химическая стойкость арсенидов увеличивается. При действии окислителей или при нагревании на воздухе арсениды окисляются до арсенатов или As_2O_3 :



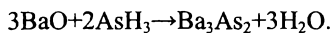
Высшие арсениды при нагревании отщепляют часть As.

Известно около 25 природных минералов, относящихся к арсенидам; важнейшие из них - смальтин $CoAs_3$, кобальтин $CoAsS$, никелин $NiAs$, лелингит $FeAs_2$, арсенопирит $FeAsS$, сперрилит $PtAs_2$.

Арсениды получают чаще всего сплавлением As с соответствующим металлом в вакууме, инертной атмосфере, под давлением пара As или под слоем флюса, например B_2O_3 , а также действием пара As на металлы:



Арсениды могут быть получены взаимодействием $AsCl_3$ с металлами, AsH_3 с их оксидами, растворами солей или с металлоорганическими соединениями, сплавлением As с галогенидами металлов, восстановлением арсенатов, металлов водородом, взаимодействием As с растворами металлов в жидком NH_3 и др.



Арсениды применяют в основном как полупроводниковые материалы. Свойства важнейших арсенидов приведены в таблице 5:

Таблица 5. Физические свойства некоторых арсенидов

Показатель	AgAs	GaAs	InAs	Zn ₃ As ₂	Cd ₃ As ₂	CdAs ₂	NiAs
Т.пл., °С	1740	1238	943	1015	721	621	964
Плотн., г/см ³	3,598	5,317	5,666	5,578	6,21	5,64	7,78
Твердость по Моосу	5	4,5	4	—	—	—	5,5
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	-116,5	-74,1	-57,9	-134	-41,9	-20,9	—
S^0_{298} , Дж/(моль·К)	60,3	64,27	76	168,3	207,2	96,04	—
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	—	105,6	77,2	92,6	80,0	35,2	—
Ширина запрещенной зоны (298 К), эВ	2,16	1,428	0,36	1,1	0,43	1,14	—
Подвижность электронов (298 К), см ² /(В·с)	1200	8000	34000	—	18000	3000	—
Подвижность дырок (298 К), см ² /(В·с)	100	400	460	1000	—	400	—

Глава 6 Халькогениды металлов

6.1 Введение

Халькогениды — бинарные химические соединения элементов шестой группы периодической системы (халькогенов, к которым относятся кислород, сера, селен, теллур, полоний и ливерморий) с металлами.

Халькогениды были названы так потому, что в природе чаще всего встречаются (кроме кислорода) в виде соединений меди (сульфидов, теллуридов). Большинство соединений с переходными металлами труднорастворимы (по принципу плотнейшей упаковки).

6.2 Сульфиды, селениды, теллуриды : общие свойства и номенклатура

Сульфиды, селениды, теллуриды представляют собой бинарные соединения, в которых электроотрицательной составляющей (анионом) являются атомы серы, селена и теллура. Часто бинарные соединения элементов VI А группы Периодической системы объединяют общим термином

халькогениды. Их называют по систематической номенклатуре с использованием числовых приставок либо по методу Штока. Например:

Ni_2S —сульфид диникеля или сульфид никеля(I);

NiS — сульфид никеля(II);

GaSe — моноселенид галлия или селенид галлия(II);

Ga_2Se_3 — триселенид дигаллия или селенид галлия(III);

Na_2Te — теллурид натрия.

Для сульфидов, селенидов и теллуридов, содержащих атомы электроположительных элементов в низких и нехарактерных степенях окисления, не рекомендуется употреблять названия с приставкой суб- (аналогия с названиями оксидов, например, Ga_2S — субсульфид галлия). Вместо них следует применять систематические названия с числовыми приставками (например: P_4S_2 — дисульфид тетрафосфора; Ga_2Se — селенид дигаллия; Ag_4Te — теллурид тетрасеребра).

Соединения, содержащие гидросульфид- (старое название — бисульфит) или гидроселенид-ион, называют, сохраняя слово гидро- (например, $\text{Ca}(\text{HS})_2$ — гидросульфид кальция). Названия двойных сульфидов (термин смешанные сульфиды по отношению к этим веществам применять не рекомендуется) принято перечислять по формуле справа налево и писать через дефис (например, $(\text{FeCu})\text{S}_2$ — дисульфид меди-железа).

Халькогениды, содержащие анионы $(\text{S}_n)^{2-}$, $(\text{Se}_n)^{2-}$ или $(\text{Te}_n)^{2-}$, называют аналогично многоэлементным одноатомным ионам. Например: $\text{K}_2(\text{S}_5)$ — пентасульфид(2-) калия; $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n)$ — полисульфид(2-) аммония; $\text{Li}_2(\text{Se}_4)$ — тетраселенид(2-) лития; $\text{Na}_2(\text{Te}_6)$ — гексателлурид(2-) натрия.

Водородные соединения серы, селена и теллура имеют специальные названия:

H_2S — моносulfан (сероводород);

H_2S_2 — дисulfан;

H_2S_3 — трисulfан;

H_2S_4 — тетрасulfан;

H_2S_5 — пентасulfан;

H_2S_n — полисulfан;

H_2Se — селан (селеноводород);

H_2Te — теллан (теллуороводород).

Водные растворы H_2S , H_2Se и H_2Te рассматривают как бескислородные кислоты и называют подобно водным растворам галогенидов водорода:

H_2S (aqua) — сероводородная кислота;

H_2Se (aqua) — селеноводородная кислота;

H_2Te (aqua) — теллуороводородная кислота;

6.3 Сульфиды

Сульфиды (от лат. sulphur — сера) — класс химических соединений, представляющих собой соединения металлов (а также ряда неметаллов B, Si, P, As) с серой (S), где она имеет степень окисления +2. Могут рассматриваться как соли сероводородной кислоты H_2S . Свойства сульфидов сильно зависят от металлов, входящих в их состав. (стоит заметить, что халькогенидами называются только соединения серы с Me)

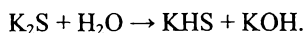
Сульфиды составляют 0,25% массы земной коры. Большинство сульфидов обладает металлическим блеском. Сульфиды в большинстве случаев нетвердые—не оставляют царапины на стекле.

Наиболее типичное происхождение сульфидов — гидротермальное. В поверхностных условиях сульфиды большей частью представляют соединения неустойчивые — они более или менее легко выветриваются и образуют сернокислые, углекислые, кислородные, водные соединения и покрываются коркой. Сульфиды служат рудой для извлечения различных химических элементов и имеют большое промышленное значение.

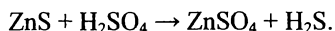
6.3.1 Химические и физические свойства сульфидов

Химические свойства сульфидов

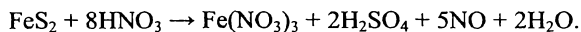
- 1) Растворимые сульфиды сильно гидролизуются, вследствие чего их водные растворы имеют щелочную реакцию:



- 2) Сульфиды металлов, стоящих в ряду напряжений левее железа (включительно), растворимы в сильных кислотах:



- 3) Нерастворимые сульфиды можно перевести в растворимое состояние действием концентрированной HNO_3 :



Физические свойства сульфидов

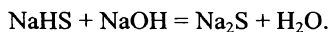
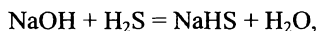
Все сульфиды, за исключением некоторых разновидностей цинковой обманки, непрозрачны и имеют темную или окрашенную черту. Цвет у большинства

сульфидов постоянный, характерный для каждого из них. Сульфиды с металлическим блеском в большинстве случаев тяжелые, с неметаллическим блеском — легкие.

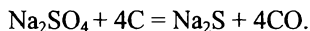
6.3.2 Получение сульфидов

1) Взаимодействие гидроокисей с сероводородом

Эти методом получают в первую очередь растворимые в воде сульфиды, т.е. сульфиды щелочных металлов. Для этого необходимо сначала насытить раствор гидроокиси щелочного металла сероводородом. При этом получается кислый сульфид (гидросульфид). Затем прибавляют равное количество щелочи для его перевода в нормальный сульфид:



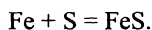
2) Восстановление сульфатов прокаливанием с углем.



Этот метод является основным для получения сульфида натрия и сульфидов щелочноземельных металлов.

3) Непосредственное соединение элементов

Соединение металлов с серой протекает в большинстве случаев очень легко, часто с большим выделением тепла. Однако оно редко приводит к образованию совершенно чистого товара:



4) Взаимодействие солей в водном растворе с сероводородом или сульфидом аммония.

Этим методом получают в первую очередь нерастворимые в воде сульфиды.

6.3.3 Применение сульфидов

Природные сульфиды служат сырьем для получения соответствующих металлов, а также серной кислоты. Сульфиды находят применение как полупроводниковые материалы (CuS , CdS , PbS , Ga_2S_3 , In_2S_3 , GeS_2 и др.), как люминофоры (ZnS , CaS , SrS), в органической химии, в медицине, для производства красок (литопон), в сельском хозяйстве и др.

Природные сульфиды составляют основу руд цветных и редких металлов и широко используются в металлургии. Некоторые из них служат также сырьем для получения серной кислоты. В этих же целях используется и природный полисульфид — железный колчедан (пирит) FeS_2 . Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в химической и в легкой промышленности. Сульфиды щелочноземельных металлов, цинка и кадмия служат основой люминофоров. Некоторые сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронной технике.

6.4 Теллуриды

Теллуриды-химические соединения теллура с металлами, кристаллы. Многие теллуриды обладают полупроводниковыми свойствами и высокой чувствительностью к различным излучениям (инфракрасному, рентгеновскому и др.); применяют в фотоэлементах, фоточувствительных слоях электронно-лучевых приборов, дозиметрах, приемниках инфракрасного излучения.

6.4.1 Химические и физические свойства теллуридов

Химические свойства

Теллуриды, соединения теллура с электроположительными элементами, соли теллуrowодородной кислоты H_2Te , являются аналогами сульфидов и селенидов. Щелочные металлы образуют с теллуrom водорастворимые теллуриды. состава Me_3Te . а также полителлуриды (например, Na_3Te_2). щёлочноземельные металлы — $MeTe$. Теллуриды переходных металлов IV—VIII групп периодической системы — соединения переменного состава; эти соединения нерастворимы в воде и разлагаются сильными кислотами. Встречаются в природе в виде многочисленных, но весьма редких теллуrowых минералов. Гигроскопичны, при доступе воздуха разлагаются с выделением Te , растворимы в воде, растворы устойчивы только в отсутствие O_2 .

Щел.-зем металлы образуют с Te соед. типа MTe . Это бесцв. кристаллы с кубич. решеткой типа $NaCl$, кроме $BeTe$ с кубич. структурой типа сфалерита и $MgTe$ со структурой типа вюрцита. На воздухе окрашиваются в красноватый цвет, водой и к-тами разлагаются с выделением Te .

Теллуриды p-элементов более разнообразны по составу и характеризуются преим. ковалентным характером хим. связи. Для элементов III гр. известны соед. $A^{III}Te$, Tl_2Te .

При переходе от Ga к Tl устойчивость соед. $A^{III}Te$ уменьшается, понижаются t -ры плавления и меняется характер плавления от конгруэнтного (теллуриды галлия и In) до инконгруэнтного (теллурид галлия). Tl_2Te плавится конгруэнтно. В области составов $A^{III}-A^{III}Te$ наблюдается расслаивание в жидкой фазе. Al_2Te_3 во влажном воздухе быстро гидролизуеться с выделением H_2Te ; теллуриды Ga , In и Tl на воздухе устойчивы. В структуре $A_2^{III}Te_3$ атомы Te расположены в кубич. или гексагон. упаковке, атомы металла занимают статистически только $2/3$ позиций катионов. Остающиеся вакансии склонны к упорядочиванию и обуславливают аномалии в физ. св-вах

теллуридов, напр. низкую теплопроводность, высокие коэф. диффузии и р-римость примесей.

Теллуриды германия, Sn, Pb состава MTe кристаллизуются в структуре типа NaCl.

Теллурид кремния (плавится инконгруэнтно) имеет состав Si_2Te_3 (см. табл.); при нагр. в вакууме разлагается с образованием твердого Si и газообразных SiTe и Te_2 . Кубич. модификация теллуридов олова и Ge переходит в ромбоэдрическую соотв. при 15-70 К и 663-773 К в зависимости от состава.

Физические свойства теллуридов

Таблица 6. Свойства некоторых теллуридов

Показатель	As_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	SbTe	BiTe	Si_2Te_3
Цвет	Желтый	Серый	Черный	Черный	Черный	Черный
Сингония	Моноклиная	Тригон.	Тригон.	Тригон.	Тригон.	Гексагон.
Параметры элементарной ячейки:						
a, нм	1,4339	0,4962	0,4262	0,426	0,440	0,7429
b, нм	0,9873	—	—	—	—	—
c, нм	0,4006	3,0450	3,04	2,38	2,40	1,3471
β, град	95	—	—	—	—	—
Число формульных единиц в ячейке	4	9	9	—	—	4
Пространств. группа	$C2/m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}1m$	$R\bar{3}1m$	—
T. пл., °C	385	622	585	558	813	892
Плотн., г/см ³	6,25	6,51	7,86	—	—	4,5
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	127,5	128,7	124,3	—	—	132,8
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-37,6	-56,6	-78,6	—	-27,0	-77,4
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	226,0	246,4	261,0	—	110,9	167,4

6.4.2 Получение теллуридов

1) непосредственно сплавлением компонентов в вакуумированных контейнерах;

2) взаимодействием паров Te при нагревании с твердым или жидким металлом в инертной атмосфере или в присутствии H_2 ;

3) осаждением теллуридов теллуристым водородом или $(NH_4)_2Te$ из р-ров солей соответствующих металлов;

4) восстановлением теллуритов или теллуратов водородом, NH_3 , N_2H_4 ;

5) электрохимическим способом, когда в качестве катода используют Te, а анода-металл, теллурид которого нужно получить. Монокристаллы теллуридов выращивают направленной кристаллизацией из расплава по методу Чохральского, Бриджмена, зонной плавкой, осаждением из пара с помощью химических транспортных реакций, в частности, с использованием металлоорганических соединений.

6.4.3 Применение теллуридов

Большинство теллуридов-полупроводники. С увеличением атомной массы катиона ширина запрещенной зоны уменьшается, напр., от 3,0 эВ для $BeTe$ до 0,02 эВ для $HgTe$. Теллуриды используют как материалы для термоэлектрич. преобразователей в нагревающих и охлаждающих устройствах (теллуриды меди, Ag, Pb, Sn, Ge, Sb, Bi и т. д.). Созданы термогенераторы, использующие солнечное тепло, тепло ядерных реакторов с мощностью до десятков и сотен кВт. С помощью интеркалирования ионов щелочных и щел.-зем. металлов в теллуриды со слоистой структурой (напр., Ga_2Te_3 , In_2Te_3) создают новые классы аккумуляторов солнечной и электрич. энергии. В акустооптике теллуриды используют как лазерные материалы, материалы для

фотоприемников (теллуриды цинка, Cd, Hg, Pb и т.д.), а в акустоэлектронике для создания усилителей, тензодатчиков и т.д. Высокая чувствительность теллуридов к разл. излучениям (рентгеновскому, радиоактивному, ИК и т.д.) обуславливает их применение как детекторов для измерения напряженности магнитных полей и т.д. Теллуриды можно использовать для регистрации и хранения оптической информации в голографии.

6.5 Селениды

Селениды - химические соединения селена с металлами. Селениды-аналоги сульфидов и теллуридов. Их получают непосредственным взаимодействием элементов, взаимодействием металлов и их окислов с H_2Se , действием H_2Se на растворы солей металлов и другими способами. Известны нормальные селениды и полиселениды, причём более устойчивы первые. Селениды переходных элементов IV—VIII групп, лантаноидов и актиноидов образуют тугоплавкие (с $t_{пл}$ 2000—2500 °C) химически устойчивые соединения.

6.5.1 Химические и физические свойства селенидов

Химические свойства селенидов

Селениды s-элементов-солеобразные соед. с преим. ионной связью. Селениды щелочных металлов состава M_2Se - производные селеноводородной к-ты, кристаллизующиеся в кубич. решетке типа флюорита; полиселениды M_2Se_n (кроме Li), где $n = 2-4$, -кристаллы гексагон. сингонии. Известны также гидроселениды $MHSe$. Все селениды щелочных металлов в водных р-рах легко гидролизуются; Na_2Se и K_2Se образуют кристаллогидраты. Для металлов II а гр. известны моноселениды MSe , имеющие структуры типа NaCl, кроме BeSe со структурой сфалерита. Это тугоплавкие в-ва (т. пл. 1000-1900 °C), легко разлагаются на воздухе, гидролизуются водой. Для щел.-зем. Металлов известны также полиселениды MSe_2 и MSe_3 , плавятся инконгруэнтно, легко гидролизуются водой. Для элементов цериевой подгруппы, характерно разнообразие типов селенидов. Так, в системах Pr-Se найдены PrSe, Pr_5Se_6 ,

Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , Pr_4Se_7 , PrSe_2 , Pr_3Se_7 . Меньшее число селенидов образуют элементы иттриевой подгруппы, а наим. число селенидов у Eu-в системе Eu-Se найдено только две широкие области твердых р-ров на основе EuSe и Eu_2Se_3 . Для переходных элементов IV-VIII гр. характерно разнообразие типов селенидов, причем хим. связь в них можно считать ковалентно-металлической с вкладом определенной доли ионной связи. Как правило, эти селениды представляют собой фазы переменного состава с определенной областью гомогенности. Чаще всего встречаются MSe (и близкого состава) и, особенно, MSe_2 . Первые кристаллизуются в структуре типа NiAs , кроме MnSe (структура типа NaCl). Диселениды имеют структуру типа CdI_2 , а селениды элементов VIII гр.-типа пирита. Состав других селенидов преим. лежит в интервале от монодо диселенида (M_3Se_4 , M_2Se_3 и др.), хотя в нек-рых случаях образуются низшие селениды, напр., Nb_5Se_4 , Ni_3Se_2 , Pd_4Se , как и высшие- MSe_3 и даже MSe_4 . Больше всего селенидов (по семи) образуют Zr и Hf.

Для Cu известны селениды состава Cu_2Se , CuSe , CuSe_2 , для Ag-только Ag_2Se . Для Au получены Au_2Se , AuSe и Au_2Se_3 . У элементов подгруппы Zn существуют по одному моноселениду MSe со структурой сфалерита или вюрцита. Селениды переходных элементов отличаются хим. стойкостью, с трудом разлагаются к-тами, но окисляются при нагрев. на воздухе.

Для элементов III а гр. характерно образование M_2Se_3 . Селениды В и Al неустойчивы, быстро гидролизуются водой; Ga_2Se_3 и In_2Se_3 устойчивы, тогда как Tl_2Se_3 разлагается при охлаждении. Эти соед. кристаллизуются в дефектных структурах типа сфалерита, для них характерен полиморфизм. Моноселениды MSe известны для Ga, In и Tl, причем у них либо присутствуют связи металл-металл, либо они представляют собой комплексы $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{Se}_2$; кристаллизуются в слоистых структурах. Низшие селениды M_2Se в кристаллич. виде известны для Tl и Ga, а у остальных элементов-устойчивы только в парах.

У элементов IV а гр. известны селениды только двух типов- MSe и MSe_2 , причем для C существует только жидкий CSe_2 , для Pb-только PbSe со

структурой типа NaCl. Моноселениды Ge и Sn имеют ромбич. решетку типа SnS.

Среди элементов V а гр. для P описано 5 селенидов от P_4Se до P_2Se_5 , наиб. устойчив P_4Se_3 ; для As-три: $AsSe$, As_4Se_3 и As_2Se_5 ; для Sb-только Sb_2Se_3 , тогда как в системе Bi-Se кроме Bi_2Se_3 существуют еще две фазы- Bi_2Se и фаза с широкой областью однородности на основе $BiSe$.

Известно большое число сложных селенидов, напр., $CuFeSe_2$, $In_2Mo_{15}Se_{19}$. Многие из них могут рассматриваться как соли, напр., селенобораты ($TiBSe_2$), селеногерманаты (Cd_4GeSe), селеногаллаты ($CrGaSe_3$).

К селенидам примыкают многочисл. соединения, содержащие, наряду с Se, др. анионы -окоселениды, селеногалогениды (напр., $SbSeI$), селеносульфиды (Tl_2SSe_2), селенотеллуриды (Cu_4SeTe) и т.д.

Растворимые в воде селениды токсичны. Представляет опасность H_2Se , образующийся при разложении селенидов при действии влаги воздуха и к-т.

Физические свойства селенидов

Соединение	Т. пл., °C	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{пл.}$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Ширина запрещен- ной зоны (300 К), эВ
Cu_4Se	1113	6,75	-59,3	18,0	153,8	-
$ZnSe$	1520	5,42	-164	-	84	2,7
$CdSe$	1263	5,81	-143	44	93	1,8
$HgSe$	799	8,27	-59	-	99	0,07
In_2Se_3	890	5,67	-344	-	-	1,38
$GeSe$	675	5,52	-82,5	25	79	1,16
$SnSe$	880	6,18	-94,7	-	86	0,90
$SnSe_2$	675	-	-125	-	119	1,0
$PbSe$	1081	8,25	-99,2	35,6	102	0,29
As_2Se_3	360	4,75	-103	40,8	175	1,9
Sb_2Se_3	617	5,81	-128	77,5	124	1,2
Bi_2Se_3	706	7,40	-140	88,8	-	0,35

Таблица 7. Физические свойства некоторых селенидов

Кристаллич. в-ва, часто с металлич. блеском. Обладают полупроводниковой или металлич. проводимостью (см. табл. 7). Нек-рые селениды, как, напр., фазы Шеврёля $\text{Cu}_2\text{MO}_6\text{Se}_8$, при низких т-рах сверхпроводники Селениды мн. тяжелых металлов встречаются в виде минералов, напр., берцелианит Cu_2Se , науманит Ag_2Se , тиманнит HgSe , клаусталлит PbSe .

6.5.2 Получение селенидов

Получают селениды в основном либо из простых веществ (непосредственно сплавлением в нейтральной атмосфере или в вакууме, действием паров Se на металл), либо из водных растворов солей действием H_2Se или $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$. Реже используют такие методы, как взаимодействие H_2Se с металлами или оксидами при высоких температурах, восстановление селенитов металлов H_2 , NH_3 и т.п., электролиз р-ра, напр. Na_2SO_4 , с катодом из Se и анодом из соответствующего металла. Для получения кристаллов или пленок селенидов используют хим. транспортные р-ции.

6.5.3 Применение селенидов

Простые и сложные селениды-перспективные материалы для высокотемпературной электроники. Их используют в фоторезисторах и фотоэлементах (HgSe , PbSe), в качестве лазерных материалов (CdSe , PbSe , GaSe), как компоненты люминофоров (ZnSe , BaSe), термоэлектрич. материалов (Bi_2Se_3 , In_2Se_3 , Gd_2Se_3). Селениды применяют при изготовлении датчиков эффекта Холла (HgSe), тензодатчиков (SnSe , PbSe , Bi_2Se_3), детекторов г-, рентгеновского и УФ излучений (CdSe). Селениды As, Sb, In и др.-компоненты стеклообразных полупроводников, халькогенидных стекол.

Диселениды тугоплавких металлов (Mo, W, Nb и др.), имеющие слоистую структуру,-компоненты сухих анти-фрикц. смазок, работающих в условиях высокого вакуума, напр., в космич. аппаратах. Селениды Co, РЗЭ и др. металлов - катализаторы в орг. синтезе. Моноселениды La и Ce-материалы

тиглей для прецизионных сплавов. Селенид Cd-пигмент для художественных красок, эмалей и глазури.

Глава 7 Карбиды металлов

7.1 Общие сведения о карбидах и их номенклатура

Карбиды (от лат. *carbo* – уголь) – соединение углерода с металлами, а также с бором и кремнием. Их состав не подчиняется простым правилам валентности.

По типу химической связи карбиды делят на:

1. ионные (солеобразные),
2. ковалентные,
3. металлоподобные (ионно-ковалентно-металлические).

Ионные карбиды образуют металлы I и II группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева (соотв. M_2C_2 и MC_2 , например, Li_2C_2 , CaC_2), редкоземельные элементы и актиноиды (MeC , Me_2C_3 , MeC_2 , например, La_2C_3), а также Al. В этих соединениях атом С в зависимости от типа гибридизации (sp^3 , sp^2 или sp) образует ионы C^{4-} , $(C=C^{4-})$, $(C=C=C)^{4-}$, $(C=C)^{2-}$. Ковалентные карбиды образуют В и Si; атом С в этих соед. находится в состоянии sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации. Металлоподобные карбиды образуют переходные металлы IV-VII гр., Co, Ni и Fe, например, Fe_3C . В этих карбидах связь металл-углерод ионно-ковалентная, причем атом С отрицательно заряжен, связь металл - металл чисто металлическая, атомы С между собой не связаны.

Карбиды называют словом «карбид», после которого следует наименование химического элемента в родительном падеже, например, B_4C – карбид бора, WC – карбид вольфрама, CaC_2 – карбид кальция. Существуют также и тривиальные названия, например, SiC - карборунд, Fe_3C – цементит.

Большинство карбидов – нестехиометрические соединения, поэтому их химические формулы легче просто запомнить, например,

карбид бора – B_4C ,

карбид кремния – SiC ,

карбид титана – TiC ,

карбид вольфрама – WC ,

карбид кальция – CaC_2 ,

карбид лития – Li_4C_3 ,

карбид алюминия – Al_4C_3 .

7.2 Структура карбидов

Структурные типы карбидов делятся на следующие: с изолированными атомами углерода, с изолированными парами атомов углерода, с цепями из атомов углерода и с сетками из атомов углерода.

Щелочные металлы образуют карбиды, в которых при переходе от карбида лития к карбидам калия, натрия, рубидия и цезия усложняются структурные элементы из атомов углерода. Так, литий образует один карбид Li_2C_2 , натрий наряду с Na_2C_2 образует NaC_8 , NaC_{16} и NaC_{64} ; для калия наиболее характерны карбиды KC_8 , KC_{16} , KC_{24} , KC_{36} , KC_{48} , KC_{60} , то же для рубидия и цезия (цезий карбида Cs_2C_2 не образует). Эти карбиды характеризуются графитоподобными решетками, в которых между слоями из атомов углерода расположены атомы металлов.

7.3. Получение карбидов

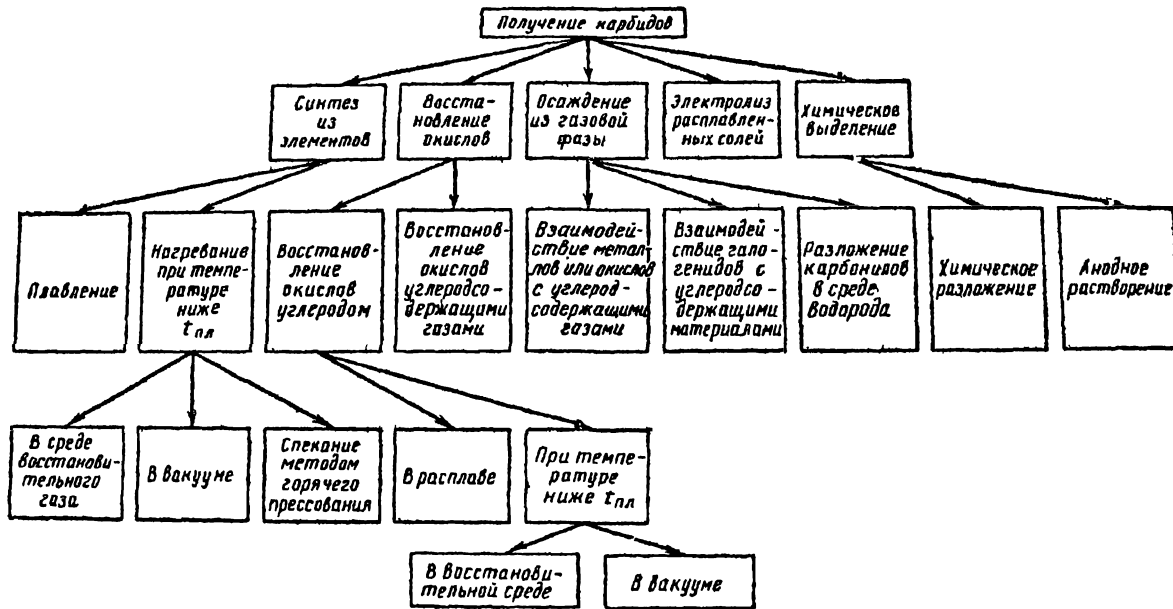


Рис.2 Методы получения карбидов

Основные методы приготовления карбидов можно разделить на 5 групп: синтез из элементов, восстановление окислов металлов углеродом, осаждение из газовой фазы, электролиз расплавленных солей и химическое выделение. Классификация методов получения карбидов приведена на рис. 2.

Синтез из элементов, осуществляемый в дуговой электрической печи при плавлении, является исторически первым методом, которым были получены многие карбиды. В настоящее время для этого используют электродуговые плавильные установки.

Большинство металлов взаимодействует с углеродом при температурах ниже температур их плавления. Вследствие этого более распространен метод получения карбидов нагреванием смеси металла и углерода. Этот метод осуществляется, в среде восстановительного газа (водород, окись углерода, метан) или в вакууме и широко используется для получения карбидов молибдена и вольфрама:

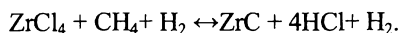


Из-за высокой стоимости порошков некоторых металлов экономически наиболее эффективный метод получения карбидов — восстановление окислов соответствующих металлов углеродом или углеродсодержащими газами. Окислы могут взаимодействовать с углеродом также в расплаве и при температурах ниже температур плавления соответствующих карбидов:



Осаждение карбидов из газовой фазы — один из наиболее перспективных методов получения соединений высокой чистоты. Он основан на взаимодействии между компонентами газообразной смеси, состоящей из галоидного соединения металла и углеродсодержащих газов. Осаждение происходит на поверхности раскаленной угольной нити или нити из

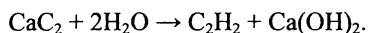
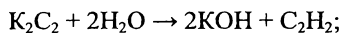
тугоплавких металлов. Водород способствует развитию реакции и в некоторых случаях значительно понижает температуру разложения галогенида.



Химическое выделение карбидов основано на различной растворимости карбидов и металлических сплавов. Карбидные фазы при этом выделяются обработкой различными химическими реагентами, при которой металлы и их сплавы переходят в раствор, а карбиды остаются в виде нерастворившегося осадка.

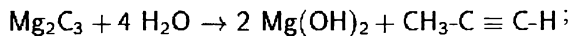
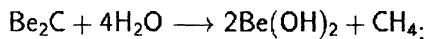
7.4 Химические свойства карбидов

По характеру взаимодействия с водой карбиды можно разделить на две группы: разлагаемые и неразлагаемые. К числу разлагаемых водой относятся карбиды металлов I и II групп периодической системы, алюминия, а также карбиды редкоземельных металлов и актиноидов. Карбиды щелочных и щелочноземельных металлов представляют продукты замещения атомов водорода в ацетилене металлами — ацетилениды и при действии на них воды разлагаются с выделением ацетилена. Взаимодействие карбидов щелочных металлов с водой протекает исключительно бурно. Чтобы провести реакцию, надо медленно пропускать над карбидом водяной пар.



Несколько по-иному ведут себя карбиды бериллия (Be_2C) и алюминия, которые при действии на них воды разлагаются с выделением метана и, следовательно, являются продуктами замещения атомов водорода металлами в

метане, а также карбид магния, который разлагается при действии воды с выделением метилацетилена $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—H}$.

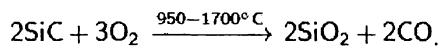
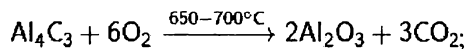


Карбиды редкоземельных металлов и актиноидов при действии воды разлагаются с выделением смеси углеводов (метана и водорода).

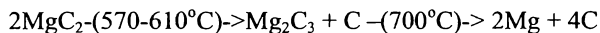
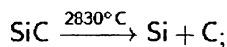


К карбидам, не разлагаемым водой, относятся карбиды переходных металлов, бора и кремния.

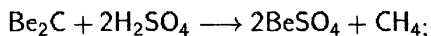
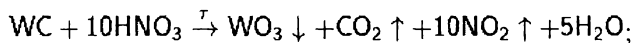
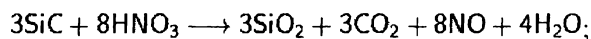
Некоторые карбиды взаимодействуют с кислородом:



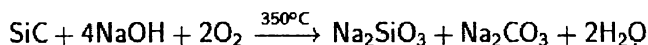
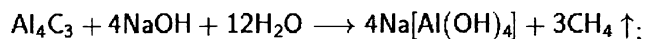
При высоких температурах разлагаются:



Взаимодействуют с кислотами:



Со щелочами:



Ковалентные карбиды обычно химически инертны. Металлоподобные карбиды имеют промежуточную химическую активность.

7.5 Физические свойства карбидов

Табл. 8. Свойства ионных карбидов

Карбид	Сплетня	Т пл., °С	Плотн., г/см ³	$\Delta H_{\text{отп}}^{\circ}$, кДж/моль
Li_2C_2	Ромбич.		1,3	- 59,46
Na_2C_2	Гексагон.	800 (с разл.)	1,6	17,12
K_2C_2	То же		1,62	
Be_2C	Кубич.	2400	2,44	- 59,26
MgC_2	Тетрагон.		2,073	- 87,99
CaC_2	То же	2300	2,204	- 58,49
BaC_2	"	2000 (с разл.)	3,895	- 75,42
Al_4C_3	Ромбоздрич.	2100	2,95	- 206,900
LaC_2	Тетрагон.	2360	5,35	- 91,23
CeC_2	То же	2290	5,60	- 62,85
ThC_2	Моноклиная	2655	9,736	- 125,28
UC_2	Тетрагон.	2350	11,79	- 91,76

* Модуль упругости 320 ГПа, микротвердость 26,9 ГПа.

Табл. 9. Свойства металлоподобных и ковалентных карбидов

Карбид	Сингония	Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	ΔH° , кДж/моль	Модуль упругости, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Микротвердость, ГПа
TiC	Кубич.	3257	4,92	- 231,70	460	196	31,70
ZrC	То же	3530	6,66	- 199,86	355	165	29,50
HfC	»	3890	12,67	- 227,09	514	225	28,30
VC	»	2648	5,48	- 102,02	430	159	24,80
NbC	»	3613	7,82	- 140,78	345	202	21,70
TaC	»	3985	14,40	- 144,97	291	220	17,20
Cr ₃ C ₂	Ромбич.	1895	6,74	- 98,04	380		18,00
Mo ₂ C	Гексагон.	2522	9,18	- 45,67	544		14,99
WC	То же	2720*	15,6	- 35,2	720		17,16
Fe ₃ C	Ромбич.	1650	7,69	25,05			
B ₄ C	Ромбоэдрич.	2450	2,52	- 62,00	450		49,1
SiC	Кубич.	(с разл.) 2540	3,208	- 71,900	394		33,00
SiC	Гексагон.	(с разл.)	3,217				

* Т-ра разложения по перитектич. р-ши.

Все карбиды — тугоплавкие, твердые вещества, как правило, нерастворимы в воде и других растворителях. Многим из них свойственны большая твердость и термостойкость.

Термодинамические свойства

Если карбиды щелочных металлов малоустойчивы и легко разлагаются уже при температурах порядка 800° С, то при переходе к карбидам металлов подгрупп IVa, Va, VIa наблюдается большой рост температур плавления, достигающих максимума для карбидов металлов подгрупп IVa и Va (HfC, NbC, TaC), температуры плавления карбидов обычно выше температур плавления соответствующих металлов.

Электрофизические и магнитные свойства

При рассмотрении электрических свойств карбидов их можно разделить на группу карбидов металлов, обладающих металлической проводимостью, и

группу карбидов неметаллов с проводимостью, характерной для полупроводников. К первой группе относятся в основном карбиды переходных металлов.

Карбиды бора и кремния (B_4C и SiC), титана, вольфрама, циркония (TiC , WC и ZrC соответственно) обладают высокой твёрдостью, жаростойкостью, химической инертностью.

Карбид кремния является твердым, тугоплавким веществом. Кристаллическая решетка аналогична решетке алмаза.

Карбид бериллия (Be_2C) представляет собой кристаллы от янтарного до темно-коричневого цвета в зависимости от содержания примеси углерода. Обладает высокой твердостью, большей, чем карбид кремния, и лишь немного уступающей твердости карбида бора и алмаза.

Карбид бора B_4C ($B_{12}C_3$) — чёрные кристаллы, полупроводник p-типа.

Карбид хрома (Cr_3C_2) представляет собой порошок серого цвета.

Карбид кальция (CaC_2) — в чистом виде белое кристаллическое вещество.

Карбид вольфрама (WC) представляет собой порошок серого цвета, имеет высокую твёрдость (9 по шкале Мооса) и износостойкость. Под нагрузкой проявляет пластические свойства.

Карбид тантала (TaC) представляет собой порошок от светло - до темно-коричневого цвета.

Карбид титана (TiC) - обладает исключительно высокой твёрдостью (9—9,5 по шкале Мооса) огнеупорный керамический материал.

7.6 Применение карбидов

Свойства карбидов, особенно карбидов переходных металлов, отличающихся высокими температурами плавления и твердостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью, металлическим характером проводимости, определяют возможность широкого применения их в различных областях техники. Если раньше карбиды в основном использовались в качестве компонентов твердых сплавов, то за последнее время области их применения значительно расширились.

Карбиды применяют в производстве чугунов и сталей, керамики, различных сплавов, как абразивные и шлифующие материалы, как восстановители, раскислители, катализаторы и др. WC и TiC входят в состав твердых сплавов, из которых готовят режущий инструмент; карбид кальция CaC_2 используют для получения ацетилена; из карбида кремния SiC (карборунд) готовят шлифовальные круги и другие абразивы; карбид железа Fe_3C (цементит) входит в состав чугунов и сталей, из карбида вольфрама и карбида хрома производят порошки, используемые при газотермическом напылении.

Карбид кальция широко применяют в технике для производства ацетилена, цианамиды кальция (при нагревании с азотом), а также для восстановления щелочных металлов.

Карбид алюминия иногда используется в пиротехнике, для достижения эффекта искр. Можно использовать в качестве абразива в режущих инструментах.

Глава 8 Силициды металлов

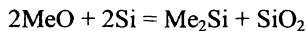
8.1 Введение

Силициды — соединения кремния с металлами.

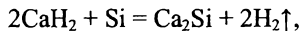
Кремний — самый распространенный после кислорода элемент на Земле. Массовая доля кремния в земной коре составляет 27,6%. В природе кремний распространен в виде оксида SiO_2 , называемого также кремнеземом, который встречается в виде песка, кварца. Другую группу природных соединений кремния составляют силикаты — производные кремниевой кислоты. Наиболее распространены алюмосиликаты, к которым относятся полевой шпат (альбит) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, полевой шпат (ортоклаз) KAlSi_3O_8 , глина (каолин) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нефелин $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$ и др. Они образуют оболочку земной коры. Соединения кремния содержатся в организмах растений и животных.

8.2 Получение

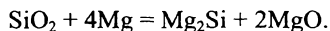
Силициды получают синтезом из элементов или восстановлением оксидов металлов кремнием:



или взаимодействием кремния с гидридами металлов:



а также взаимодействием избытка металла на оксид кремния(IV):



8.3 Физические свойства

Соединение	Сингония	Т. пл., °С	Плотн., г/см ³	C_p^0 , Дж/ (моль × К)	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ (моль × К)	Микротвердость, ГПа	ρ , мкОм × см
Mg ₂ Si	Кубич.	1085	1,94	68,4	-79	75,8	4,50	—
YSi	Ромбич.	1840	4,33	—	-134,8	—	10,84	51
LaSi ₂	Тетрагон.	1520	5,05	—	-185,9	—	4,67	350
CeSi ₂	То же	—	5,31	—	-209,3	—	5,49	183
ThSi ₂	Гексагон.	1640 (с разл.)	7,96	—	-732	—	—	—
U ₂ Si ₂	Тетрагон.	1660	12,2	—	-171	198	—	—
USi	То же	1700	9,0	—	-130	82	—	—
Ti ₂ Si ₃	Гексагон.	2120	4,32	139	-616	—	9,90	55
TiSi	Ромбич.	1920	4,21	27,7	-164	—	10,40	63
TiSi ₂	То же	1540	4,13	53,9	-180	—	8,90	16,9
ZrSi	«-»	2150	5,94	45,2	-148	—	—	49,4
ZrSi ₂	«-»	1700	4,88	65,3	-159	—	10,60	75,8
HfSi ₂	«-»	1750	8,03	—	—	—	9,30	—
V ₃ Si	Кубич.	1730	5,74	91	-117	113	15,00	203,5
V ₂ Si ₃	Тетрагон.	2450	5,13	—	-402	—	14,00	114,5
VSi	Гексагон.	1660	4,66	64,5	-314	58,7	9,60	66,5
NbSi ₄	То же	2580	8,01	—	-368	—	8,20	125
Nb ₃ Si	Кубич.	1945 (с разл.)	7,53	—	-148,6	—	—	—
Nb ₂ Si ₃	Тетрагон.	2480	7,13	—	-364	—	7,00	—
NbSi ₂	Гексагон.	1950	5,66	—	-300	—	10,50	50,4
TaSi ₂	То же	2200	9,1	—	-276,5	—	14,00	46,1
Cr ₂ Si ₃	Тетрагон.	1600	5,5	—	-324	—	—	153
CrSi ₂	Гексагон.	1550	5,0	63,7	-120	55,7	11,30	1818
MoSi ₂	—	2020	6,31	65	-119	—	12,00	21,6
WSi ₂	Тетрагон.	2160	9,4	—	-94	—	10,70	12,5
MnSi	Кубич.	1275	5,90	45,9	-78	47,1	—	259
ReSi ₂	Тетрагон.	1980	10,71	—	-69,5	—	15,00	7000
FeSi	Кубич.	1405	6,01	48,5	-77	46	—	270
FeSi ₂	Тетрагон.	1210	5,06	66,2	-72,6	55,3	—	10 ⁶
Co ₂ Si	Ромбич.	1322	—	—	-115	—	—	66,2
CoSi	То же	1395	6,60	44,4	-100,5	43,2	10,00	139
CoSi ₂	Кубич.	1327	5,3	65,3	-103	64	5,50	68
Ni ₂ Si	Ромбич.	1318	7,3	70	-141	—	—	20
NiSi ₂	Кубич.	1280	4,84	—	-86,7	—	10,20	118

Таблица 10. Свойства важнейших силицидов

Силициды s-металлов более тугоплавки, чем соответствующие им металлы, силициды переходных металлов менее тугоплавки самих металлов. Металлоподобные силициды большей частью обладают металлической проводимостью (см.: Таблица 10). Только некоторые высшие силициды этой группы — полупроводники. Часть металлоподобных силицидов обладает сверхпроводниковыми свойствами, например, V₃Si с T_{крит}=17 К. Силициды щелочных и щелочноземельных металлов — большая часть полупроводники, остальные силициды s- и d-элементов либо слабо парамагнитны, либо

диамагнитны. Силициды: V_3Si , Cr_3Si , Mo_3Si – антиферромагнетики, силициды РЗМ – ферромагнетики и антиферромагнетики.

Щелочные металлы, кроме Li, образуют моносилициды $MeSi$, в структуре которых атомы кремния составляют изолированные тетраэдры Si_4 . При нагревании они переходят в полисилициды $MeSi_6$ и $MeSi_8$. Литий образует ряд силицидов с большим содержанием металла ($Li_{22}Si_5$, Li_2Si и др.), в которых наряду с группировками атомов Si существуют ковалентно-связанные группировки из атомов Li. Силициды щелочных металлов легко окисляются, иногда со взрывом. под действием воды разлагаются с образованием силанов.

Магний образует один силицид Mg_2Si , который устойчив к действию воды и растворов щелочей, он энергично реагирует с кислотами; Mg_2Si – полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,78 эВ. У других ПЗМ известно по три-четыре силицида: $MeSi$, $MeSi_2$ и низшие силициды разного состава. Эти силициды устойчивы в сухом воздухе, но очень чувствительны к влаге, бурно, иногда со взрывом реагируют с кислотами и растворами щелочей.

РЗЭ образуют большое число силицидов, помимо указанных выше типов чаще других встречаются Me_3Si_2 , Me_3Si_4 , $MeSi$ и Me_3Si_5 . Меньше всего силицидов у Eu (только $EuSi$ и $EuSi_2$), больше всего у Ce (шесть). Температуры плавления силицидов РЗЭ мало зависят от содержания Si. Силициды РЗЭ устойчивы к окислению (в среде O_2 до ~ 500 °С). При длительной обработке водой разлагаются. При действии минеральных кислот также разлагаются с выделением силанов и H_2 .

Силициды актиноидов менее устойчивы к окислению, чем силициды РЗЭ. Силициды тория разрушаются при длительном нахождении на воздухе. Силициды урана устойчивы к O_2 при нагревании только до 200 °.

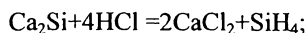
Среди d-металлов макс. число силицидов (6-7) известно для элементов IV группы, а также для Mn и Cu. При переходе к более тяжелым элементам в каждой группе отмечается тенденция к уменьшению числа силицидов.

Наиболее высокие температуры плавления характерны для силицидов со средним содержанием Si – силициды переходных металлов, с водой не реагируют, не растворяются или слабо растворяются в минеральных кислотах, быстрее разлагаются растворами щелочей. Очень стойки, особенно высшие силициды, к окислению благодаря образованию на поверхности пленок силикатов или, в случае металлов, образующих летучие оксиды (Mo, Re, W) – пленки SiO₂.

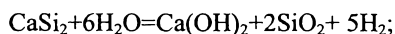
8.4 Химические свойства

Силициды в зависимости от структуры и свойств можно разбить на две группы. К первой относятся силициды щелочных и щелочноземельных металлов (Li₄Si, Ca₂Si).

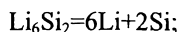
Разлагаются водой и разбавленными кислотами с выделением силанов:



Разлагаются горячей водой:



Диссоциируют при нагревании в вакууме:



Реагируют с разбавленными минеральными кислотами:



Наиболее интересна группа металлоподобных силицидов, образованных переходными металлами. В структуре этих силицидов цепи и слои из атомов кремния размещены в кристаллической решетке металла. Это твердые вещества с довольно высокими температурами плавления. Очень важно, что силициды не окисляются даже при высоких температурах. Так, силицид молибдена MoSi₂ не

изменяется на воздухе вплоть до 1600°C, что позволяет использовать его как нагреватель электрических печей.

8.5 Применение

Силициды — являются широкоупотребляемыми в промышленности (например, электронной и атомной) материалами с широким спектром полезных химических, электрических и ядерных свойств (устойчивость к окислению, нейтронам и др.).

Образование силицидных слоев на металлах широко используется для защиты от окисления и коррозии в различных химических реагентах. Многие силициды являются полупроводниками.

Глава 9 Бориды металлов

9.1 Номенклатура

Бориды – соединения бора с металлами, образуются при высоких температурах. Бориды характеризуются повышенной твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Известны для большинства элементов подгрупп 1-12 (Ia-IIa и IIIб-VIIIб), а также для Al. Для некоторых элементов подгрупп известны бинарные системы с высоким содержанием В (например, CuB_{22} , ZnB_{22}), которые относят не к химическим соединениям, а к твердым растворам.

Один металл может образовывать несколько боридов разного состава. Различают богатые металлом низшие бориды (M_3B , M_2B , M_3B_2 , MB , M_3B_4) и богатые бором высшие бориды (MB_2 , MB_4 , MB_6 , MB_{12} и др.)

Бориды металлов представляют собой интересный в теоретическом и практическом отношении, сравнительно мало изученный класс соединений.

Они могут рассматриваться как производные бороводородов. Бор с водородом непосредственно не соединяется. Многие бориды металлов - твердые.

Важнейшими и наиболее распространенными боридами являются дибориды:

Диборид титана TiB_2 (t пл.= 2980 °C),

Диборид циркония ZrB_2 (t пл. = 3040 °C),

Диборид хрома CrB_2 (t пл. = 2200 °C).

Также распространены гексабориды :

Гексаборид лантана LaB_6 (t пл.= 2200 °C),

Гексаборид кальция CaB_6 (t пл. = 2230 °C).

Названия боридов включают слово "борид" с обозначением числа атомов В и название металла с приставкой, указывающей число атомов металла в формуле, и напр., W_2B_5 - пентаборид дивольфрама.

9.2 Строение боридов

Взаимодействие между атомами металла и бора в бориде относительно слабое, поэтому их структуру рассматривают как две слабо связанные подрешетки. Структура низших боридов определяется металлической подрешеткой, высших - борной. В соединениях типа M_4B и M_2B атомы В изолированы друг от друга, в соединениях типа MB они образуют одинарные зигзагообразные цепи, в M_3B_4 - сдвоенные цепи.

По мере увеличения содержания В структура боридов существенно усложняется. Так, в MB_2 атомы В образуют плоские сетки, в MB_4 - гофрированные сетки и каркасы в виде октаэдрических группировок, в MB_6 - октаэдры, в MB_{12} - кубоктаэдры и иксаэдры, в MB_{66} - цепи иксаэдров.

Гексагональная, кристаллическая решетка характерна для MB_2 и MB_4 , тетрагональная - для MB_2 , MB и MB_4 , кубическая - для M_2B , MB , MB_6 , MB_{12} , MB_{66} , ромбическая - для M_4B , MB , M_3B_4 , M_4B , MB_{12} .

9.3 Общие свойства боридов, исходя из положения атома металла в периодической системе элементов

В молекулах боридов борные группировки, в которых связь В—В ковалентная, электронодефицитны; для их стабилизации необходимо привлечение электронов от атома металла. В результате между металлом и бором осуществляются связи промежуточного типа: у боридов элементов III-VIII групп, отдающих более двух электронов, они частично металлические, в остальных случаях - частично ионные.

С возрастанием содержания бора в пределах бинарной системы растет доля ковалентных связей В—В и уменьшается взаимодействие металл - бор, в результате чего повышаются твердость, температура плавления, теплопроводность и электрическая проводимость и уменьшается температурный коэффициент линейного расширения. Одновременно возрастает хим. стойкость. Например, при изменении состава от Nb_3B_2 до NbB_2 температура плавления увеличивается от 1860 до 3035 °С, температурный коэффициент линейного расширения уменьшается от $13,8 \cdot 10^{-6}$ до $8,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Бориды металлов IV, V, VI групп периодической системы обладают меньшей упругостью паров по сравнению с силицидами и нитридами этих металлов, за исключением борида хрома, у которого скорость испарения выше, чем у других боридов. Низкая летучесть борида ниобия позволяет применять его в качестве нагревательных элементов электропечей.

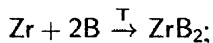
Бориды металлов III, IV, V и VI групп периодической системы элементов характеризуются металлическими свойствами, высокой твердостью и химической стойкостью. Бориды металлов IV группы периодической таблицы, как ни странно, являются лучшими проводниками электричества, чем входящие

в их состав элементы; следует ожидать, что их теплопроводность также будет более высокой.

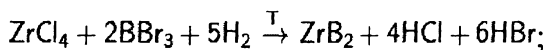
9.4 Методы получения боридов

Получение (на примере диборида циркония ZrB_2)

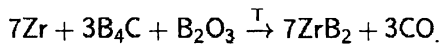
1) Спекание порошкообразных циркония и бора:



2) Восстановление водородом хлорида циркония(IV) и бромид бора:

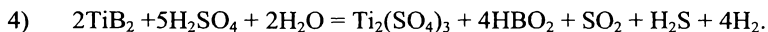
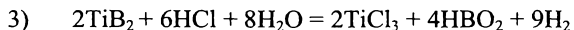
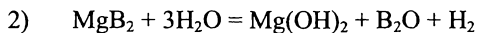
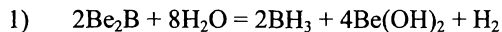


3) Спекание порошкообразного циркония с карбидом бора и оксидом бора:



9.5 Физические и химические свойства боридов

Бориды устойчивы к действию воды (кроме низших боридов Be и Mg), соляной, фтористоводородной и карбоновых кислот. Легко разлагаются HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании.



Взаимодействуют с расплавами щелочей, карбонатов и сульфатов щелочных металлов. При окислении на воздухе образуют оксиды металла и бора, причем на поверхности боридов формируются пленки пироборатов, обладающие защитными свойствами.

Некоторые примеры реакций

- 1) $4\text{NbB}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{1100-1200^\circ\text{C}} 2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{B}_2\text{O}_3;$
- 2) $4\text{W}_2\text{B}_5 + 27\text{O}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 8\text{WO}_3 + 10\text{B}_2\text{O}_3;$
- 3) $28\text{Mo} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} 14\text{Mo}_2\text{B} + 3\text{CO};$
- 4) $4\text{WO}_3 + 5\text{B}_2\text{O}_3 + 18\text{Al} \xrightarrow{\text{T}} 2\text{W}_2\text{B}_5 + 9\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 5) $2\text{Co} + \text{B} \xrightarrow{1100-1200^\circ\text{C}, \text{H}_2} \text{Co}_2\text{B};$
- 6) $\text{HfCl}_4 + 2\text{BCl}_3 + 5\text{H}_2 \xrightarrow{2300^\circ\text{C}} \text{HfB}_2 + 10\text{HCl};$
- 7) $2\text{TiO}_2 + \text{B}_4\text{C} \Rightarrow 2\text{TiB}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2;$

Бориды Ti и Zr устойчивы к действию расплавов металлов. Бориды не разлагаются в вакууме при нагревании до их температур плавления. При испарении диссоциируют на элементы. Бориды металлов I и II групп, а также других в степенях окисления +1 и +2, обладают типично полупроводниковыми свойствами. Бориды металлов в высших степенях окисления по электрической проводимости, как правило, значительно превосходят соответствующие металлы. Наиб. термической стабильностью, и микротвердостью обладают соединения металлов III и IV групп (Табл. 11).

Таблица 11. Физические свойства некоторых боридов

Борид	T, °C	Теплопроводность, Вт/(м·К)	σ_p , Дж/(кг·К)	Температурный коэф. линейного расширения, 10^{-6}K^{-1}	ρ , г/см ³	Температурный коэф. ρ , 10^{-3}K^{-1}	Работа выхода электронов, эВ	Микротвердость, ГПа
TiB ₂	3225	64,5	636	5,2	0,09	2,0	3,88	31,7
ZrB ₂	3225	58,2	445	5,9	0,10	2,3	3,60	22,5
HfB ₂	3380	51,1	249	6,3	0,10	3,3	3,85	29,0
УВ ₂	2945	42,3	—	7,6	0,23	2,1	3,95	28,0
NbB ₂	3035	23,9	417	8,0	0,26	1,0	3,65	26,0
TaB ₂	3035	15,9	289	8,2	0,33	1,2	3,66	26,0
СВ ₂	2200	31,8	696	10,5	0,30	1,2	3,36	31,0
Mo ₂ B ₃	2200	38,8	—	8,6	0,26	3,3	3,95	23,5
W ₂ B ₅	2370	31,8	—	7,8	0,22	4,3	2,95	26,6
CaB ₆	2230	23,0	—	6,5	—	1,2	2,86	27,0
LaB ₆	2740	47,7	572	6,4	0,08	2,6	2,66	28,0
SmB ₆	2580	13,8	439	6,8	2,60	10^{-3}	4,40	25,0

9.6 Применение боридов

Из порошков боридов прессованием получают плотные изделия с последующим спеканием, либо горячим прессованием. Бориды широко применяют в технике. С учетом эмиссионных свойств используют в электронике.

Высокие твердость и шлифующая способность позволяют применять их в машиностроении и приборостроении. Бориды циркония используются для наконечников термодпар погружения. Перспективно применение высокопрочных и высокомодульных волокон и нитевидных кристаллов боридов для армирования композиционных материалов.

Используют для изготовления защитных чехлов и элементов термодпар (в паре с графитом), как нейтронопоглощающий материал для ядерных реакторов и компонент жаропрочных сплавов. Используют как абразив, нейтронопоглощающий материал.

Глава 10 Интерметаллиды

10.1 Введение

Интерметаллиды (от лат. *inter* - между и металл) (интерметаллич. соединения), хим. соед. двух или неск. металлов между собой. Относятся к металлическим соединениям, или металлидам. Интерметаллиды образуются в результате взаимод. компонентов при сплавлении, конденсации из пара, а также при реакциях в твердом состоянии вследствие взаимной диффузии (при химико-термич. обработке), при распаде пересыщенного твердого раствора одного металла в другом, в результате интенсивной пластич. деформации при мех. сплавлении (механоактивации). Для интерметаллидов характерны преимущественно металлический тип химической связи и специфические металлические свойства. Однако среди

интерметаллидов имеются также солеобразные соед. с ионной связью (т. наз. валентные соед., образующиеся из элементов разл. хим. природы и представляющие собой стехиометрич. соед.), напр., NaAu , соед. с промежут. характером связи - ионно-металлич. и ковалентно-металлической, а также с ковалентной. Так, в ряду соед. Mg с элементами подгруппы IVa вместе с уменьшением различия в электрохим. характеристиках компонентов наблюдается и изменение св-в интерметаллидов - от характерных для ионных соед. (Mg_2Si , Mg_2Ge) к св-вам, типичным для металлов (Mg_2Pb). В соед. структурного типа NiAs или родственных типов Ni_2In , NiTe_2 или CdIn_2 , представляющих собой соед. переходных металлов подгрупп VIIб, VIIIб и металлов подгруппы Cu с элементами подгрупп IIIa-VIa (т. наз. никель-арсенидные фазы, или фазы Макарова), сложная природа хим. связи, к-рая изменяется с изменением положения компонентов в периодич. системе; одновременно изменяется и состав интерметаллидов. Для соед. состава AB характерна ковалентно-металлич. связь; при изменении состава интерметаллидов от AB_2 (напр., NiTe_2) до A_2B (напр., Ni_2In) наблюдается изменение природы связи - от преобладающей ионно-ковалентной до металлической.

Примеры интерметаллидов

- Фазы Лавеса – интерметаллические соединения, в которых атомы меньшего размера образуют компактные группировки (обычно – тетраэдрические), соединяющиеся в каркасы. Атомы большего радиуса занимают образующиеся пустоты. Такие структуры характерны для бинарных металлических соединений AB в случае, если атомы A и B близки химически, но их ионные радиусы существенно различаются.

Примеры: MgCu_2 , MgZn_2 , MgNi_2 .

- Магниевые интерметаллиды: MgB_2 ; MgZn ; MgY ; MgTl ; AgMg ; Mg_2Ge ; Mg_2Sn ; Mg_3Sb_2 ;

- Натрий-оловянные интерметаллиды: NaSn_3 ; NaSn_2 ; NaSn ; Na_4Sn_3 ; Na_2Sn ; Na_4Sn ;
- Другие: GaAs ; Au_4Al ; Cu_2MnAl ; Cu_9Al_4 ; $\text{NiTe}_2\text{SmCo}_5$; Fe_3Ni ; Ni_2In ; LaNi_5 ; CeMg_{12} ; Nb_3Sn ; Ni_3Al ; Ni_3Nb ; Ti_3Al ; Al_2Cu ; K_4Pb ; и многие другие.

10.2 Номенклатура

В соединениях металлов друг с другом (интерметаллидах) символы элементов указываются в порядке роста электроотрицательности: FeNi_3 , MgZn , Al_4Cu_9 .

10.3 Методы получения интерметаллических соединений (ИМС) и их взаимодействие друг с другом

Получение ИМС плавлением в электродуговой печи; направленная кристаллизация, механохимия, плавление в индукционной печи. Образование ИМС кристаллизацией из расплава (конгруэнтное образование), образование ИМС по перитектической реакции, образование ИМС в результате упорядочения твердого раствора (соединения Курнакова), образование ИМС по перитектоидной реакции. Образование интерметаллидами непрерывного ряда твердых растворов, эвтектическое взаимодействие ИМС, перитектическое взаимодействие. Факторы, определяющие характер взаимодействия ИМС. Критерий Воздвиженского. Правило сингулярной триангуляции в системах с образованием интерметаллических соединений.

10.4 Строение ИМС

Среди соединений различают два типа: валентные и электронные.

Валентные интерметаллиды, как правило, образуют металлы с заметно отличающимися электроотрицательностями. Диаграммы плавкости в этом случае имеют четко выраженный максимум, соответствующий составу

интерметаллида. Формула последнего отвечает обычным валентностям элементов (Na_2Sn , Na_4Sn , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_3Sb_2 , Mg_3Al_2). Связь в таких соединениях ковалентно-полярная, растет с уменьшением $\Delta\text{ЭО}$ атомов. При электролизе расплавов валентных интерметаллидов на аноде осаждается более электроотрицательный металл. Типичные металлы образуют второй тип интерметаллидов – электронные соединения. В них элементы не проявляют своих характерных степеней окисления. Их состав определяется не свойствами взаимодействующих компонентов, а формальной электронной концентрацией (ФЭК), т. е. отношением числа валентных электронов к числу взаимодействующих атомов в формуле.

Таблица 12 Сведения о строении некоторых интерметаллидов

Формула интерметаллида	Число вал. электронов	Число атомов в формуле	ФЭК
AgMg	1 + 2	2	3/2
Cu_3Sn	5 + 4	4	3/2
Na_3Sn	3 + 4	4	7/4
Ag_5Al_3	5 + 9	8	7/4
Cu_9Al_4	9 + 12	13	21/13
$\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$	31 + 32	39	21/13

10.5 Физические и химические свойства интерметаллидов

Физ. и хим. св-ва интерметаллидов в гораздо большей степени, чем кристаллич. структура, зависят от природы хим. связи. Ионные интерметаллиды обладают св-вами, характерными для солей, -высокой температурой плавления, пониженной (по сравнению с металлической) электрич.

проводимостью, наличием на диаграммах состояния узких областей гомогенности и др., многие разлагаются водой. Для интерметаллидов с преобладающей металлич. связью характерны св-ва металлов, прежде всего более или менее значит. способность к пластич. деформации. Все же мн. интерметаллиды отличаются низкой пластичностью и сообщают повыш. хрупкость сплавам, в к-рых они являются одной из структурных составляющих или основой (напр., SmCo_5 в сплаве для постоянных магнитов). Благодаря особенностям кристаллич. и электронной структур интерметаллидов в них происходит как бы оптимизация важных в практич. отношении физ. св-в (высокая t -растворения и низкая диффузионная подвижность компонентов в жаропрочных сплавах, магнитокристаллич. анизотропия и высокая коэрцитивная сила в сплавах для постоянных магнитов, нулевая магнитострикция и высокая магн. проницаемость в магнитно-мягких сплавах, сверхпроводимость, напр., в сплавах Nb_3Sn , Nb_3Al и др.). Св-вами полупроводников обладают, как правило, соед. металлов с неметаллами. В связи с использованием интерметаллидов для получения высокопрочных сплавов, в т.ч. коррозионно- и жаростойких, жаропрочных, важны хим. св-ва интерметаллидов, особенно их отношение к окислению. При окислении тугоплавких интерметаллидов при низких t -рах в связи с малой подвижностью атомов в решетках могут образовываться как простые оксиды, так и сложные (напр., $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при окислении NbAl_3), они м. б. кристаллич., аморфными или метастабильной кристаллич. структуры. Образование поверхностных оксидных пленок повышает сопротивляемость интерметаллидов к окислению. Наиб. стойки к окислению при повыш. t -рах (выше 1000°C) алюминиды и бериллиды. Ряд интерметаллидов, в частности интерметаллиды щелочных и щел.-зем. металлов и нек-рые соед. Al , разлагаются в присут. влаги. Скорость разложения легкоплавких интерметаллидов возрастает в ходе p -ции (20-40 ч); MgCu_2 , MgZn_2 , Al_3Mg_2 , CuAl_2 влагой не разлагаются. Характер взаимод. интерметаллидов с H_2 зависит от реакц. способности компонентов по отношению к водороду. Если все

компоненты интерметаллида являются активными гидридообразователями, происходит диссоциация интерметаллида с образованием индивидуальных гидридов, насыщение водородом может привести к аморфизации интерметаллида. В др. случаях возникают сложные гидриды как фазы на основе интерметаллида (см. Гидриды). Это определяется не только особенностями кристаллич. структуры (напр., наличием мест внедрения), но и особенностями электронной структуры компонентов и самого интерметаллида (наличием электронных вакансий). Такими особенностями обладают фазы Лавеса, а также родственные им фазы с участием переходных металлов, прежде всего РЗЭ .

10.5.1 Физические свойства интерметаллических соединений

Магнитные свойства ИМС. Типы магнетизма: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики. Структурные типы, обладающие магнитными свойствами: фазы Гейслера, фазы со структурным типом CaCu_5 , AlB_2 и NiAs .

Сверхпроводимость. Параметры сверхпроводимости: температура сверхпроводящего перехода, критическое магнитное поле, критическая плотность тока. Мягкие и жесткие сверхпроводники. Сверхпроводящие структуры: соединения со структурой Cr_3Si (A15), со структурой типа NaCl (B1), фазы Шевреля (халькогениды). Кондо-эффект.

Другие свойства: жаростойкость и жаропрочность, коррозионностойкость. Использование ИМС для создания дисперсионно-упрочненных материалов.

Приборы для исследования физических свойств ИМС: Оптические микроскопы Neophot-2, Neophot-32 (с системой цифровой фотомикроскопии), Versamet-2, РВ-23, Микротвердомеры ПМТ-3 и ПМТ-3М (с фотоэлектрическим окулярным микрометром).

10.5.2 Химические свойства интерметаллических соединений

В противоположность твердым растворам интерметаллиды имеют кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Состав интерметаллических соединений не всегда подчиняется правилам валентности, но эти соединения имеют ярко выраженную индивидуальность свойств. Два металла могут образовывать между собой не одно, а несколько соединений, например, NaSn_3 , NaSn_2 , NaSn , Na_4Sn_3 , Na_2Sn , Na_4Sn и др., существующие лишь в определенных пределах состава и температуры.

Устойчивость интерметаллидов определяется природой взаимодействующих металлов. Чем сильнее отличаются металлы по своей природе и электроотрицательности (ЭО), тем более прочные соединения они образуют, а их образование сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Эту закономерность можно наблюдать на примере соединений Mg с металлами II–V групп, в которых $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ резко повышается при переходе от MgZn к Mg_3Sb_2 (табл. 13).

Таблица 13 Сведения о строении некоторых интерметаллидов

Интерметаллид	MgZn	MgY	MgTl	MgSn	Mg ₃ Sb ₂
$\Delta H_{\text{обр}}^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	+10,5	-10,5	-50,2	-76,6	-232,2

10.6 Применение

Некоторые интерметаллиды используют как магн. материалы (SmCo_5 , Fe_3Ni , Cu_2MnAl и др.), сверхпроводники (Nb_3Sn и др.), аккумуляторы H_2 (соед. P3Э, P3Э и Mg, напр. LaNi_5 , CeMg_{12}). Интерметаллиды входят в состав высокопрочных конструкц. материалов (напр., обеспечивают высокую

прочность в дисперсионно-твердеющих сплавах на основе Al, Cu, Fe и др.), жаропрочных сплавов [напр., γ' -Ni₃ (Al, Ti) в сплавах на основе Ni создает высокодисперсную микроструктуру, сохраняющую высокую прочность в условиях длительной работы при повыш. т-рах]. На основе интерметаллидов созданы защитные покрытия из тугоплавких металлов (Ni₃Al, Ni₃Nb, Ti₃Al и др.). Фазовое превращ. TiNi (кубич. D ромбич. фаза) обуславливает специфич. св-во этого материала - "память формы"; TiNi используют для изготовления термочувствит. элементов и преобразователей тепловой энергии в механическую.

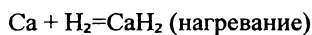
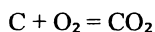
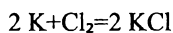
Интерметаллиды, как и другие химические соединения, имеют фиксированное соотношение между компонентами. Интерметаллиды обладают, как правило, высокой твёрдостью и высокой химической стойкостью. Некоторые из них имеют полупроводниковые свойства.

Некоторые из металлов могут реагировать друг с другом очень активно. Например, реакция цинка и никеля при температурах выше 1000 °С носит взрывной характер.

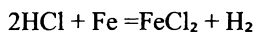
Глава 11 Общее в получении, распространении, свойствах и применении бинарных соединений

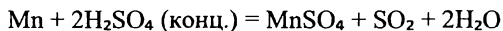
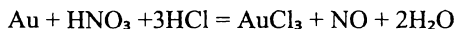
11.1 Методы получения

1. Взаимодействие простых веществ:

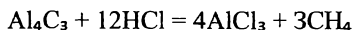
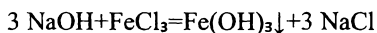


2. Взаимодействие металлов с кислотами:

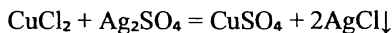
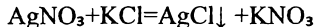




3. Реакция взаимодействия оснований с солями. (Для таких реакций подходят только щелочи. В этих реакциях образуется другое основание и другая соль. Важно, чтобы новое основание не было щелочью и не могло реагировать с образовавшейся солью.):

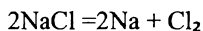
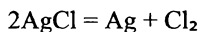


4. Реакция двух различных солей. (Реакцию удается провести только в том случае, если хотя бы одна из образующихся солей нерастворима и выпадает в осадок):

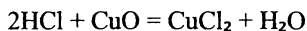


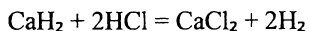
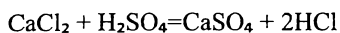
11.2 Химические свойства

1. Соли бескислородных кислот и оксиды при нагревании могут распадаться на простые вещества:

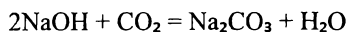
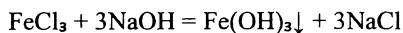
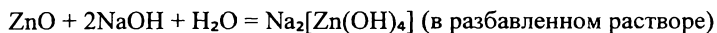
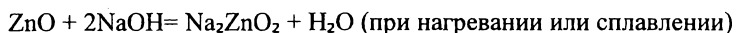


2. Взаимодействие с кислотами (реакция происходит, если соль образована более слабой или летучей кислотой, или если образуется осадок):

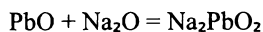
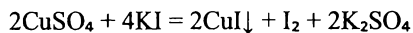
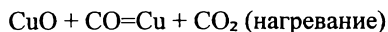
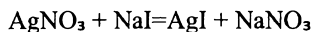




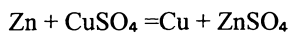
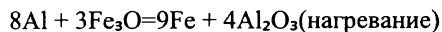
3. Взаимодействие со щелочами (со щелочами реагируют соли, катионам которых соответствуют нерастворимые основания):



4. Взаимодействие друг с другом (реакция происходит, если взаимодействуют растворимые соли и при этом образуется осадок):



5. Взаимодействие с металлами (каждый предыдущий металл в ряду напряжений вытесняет последующий за ним из раствора его соли):



11.3 Физические свойства

Большинство соединений находятся в твёрдом агрегатном состоянии, также могут быть как в жидком, так и в газообразном. Имеют достаточно большие температуры плавления и кипения.

Некоторые имеют коррозионную стойкость(оксидная плёнка), тугоплавкие (соединения металлов с высокой температурой плавления).

Являются проводниками.

11.4 Применение:

Соединения широко применяются как на производстве, так и в быту. Например:

CuS , Mg_2Si , MgO , Al_2O_3 - в качестве полупроводников;

WC , TiC - обработка металлов;

SiO_2 , MgO , SiN , AlN - огнеупорные свойства.

Также используются в металлургии, химической промышленности.

Литература

Глава 2 Оксиды

1. <http://ru.wikipedia.org>.
2. <http://www.hemi.nsu.ru>, А. В. Мануйлов, В. И. Родионов

Основы химии. Интернет-учебник, §6.4 Оксиды.

3. <http://vsuet.ru/school-y-chemist/methodical/okside.htm>
4. http://www.q-remont.ru/oksidy_metallov.html. Металлы и
металлургия.
5. Основы общей и физической химии: Учебное пособие/В.В.Еремин,
А.Я.Борщевский-Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012.

Глава 4 Галогениды

1. Фурман А. А., Неорганические хлориды, Москва, Химия, 1980. - 416
с
2. Степин Б. Д., Цветков А. Л., Неорганическая химия, М: Высшая
школа, 1994.
3. Еремин В.В., Борщевский А.Я., Основы общей и физической
химии, Дом интеллект, 2012.
4. Габриелян О.С., Химия, Дрофа, 2003

Глава 6 Халькогениды

1. Литература (теллуриды) Чижиков Д. М., Счастливый В.
П., Теллур и теллуриды, М., 1966; Полупроводниковые халькогениды и сплавы
на их основе, М., 1975; Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е., Полупроводниковые

материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$, М., 1975; Янаки А. А., Теллуриды переходных металлов, М., 1990

2. Литература (селениды): Оболончик В. А., Селениды, М., 1972; Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975; Кристаллохимические проблемы материаловедения полупроводников, М., 1975; Абрикосов Н.Х., Шелимо-ва Л.Е., Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$, М., 1975; Ярембаш Е.И., Елисеев А. А., Халькогениды редкоземельных элементов, М., 1975; Рустамов П. Г., Алиев О. М., Эйнуллаев А. В., Хальколантанаты редких элементов, М., 1989. П. И. Федоров.

3. Литература(сульфиды): Самсонов Г. В., Дроздова С. В., Сульфиды, М., 1972.

Глава 7 Карбиды

1. <http://www.cnshb.ru>
2. Косолапова Т. Я. Карбиды. М: Metallurgia, 1968, - 300 с.
3. <http://ido.tsu.ru>
4. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. — Мир, 1974, - 296 с.
5. Earnshaw, A. & Greenwood, N. Chemistry of the Elements, Второе издание. (Butterworth-Heinemann: 1997), - 297 с.
6. <http://w-rabbit.narod.ru>
7. <http://www.americanelements.com>
8. Химия и технология редких и рассеянных элементов: Учеб. пособие для вузов: Ч. I / Под ред. К. А. Большакова. - 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высшая школа, 1976. -185 с.
9. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. — Metallurgia, 1976. - 528 с.

Глава 8 Силициды

1. <http://www.ximicat.com>
2. <http://elibrary.ru>
3. <http://ru.wikipedia.org>
4. <http://khimie.ru>
5. Лит.: Гладышевский Е. И., Кристаллохимия силицидов и германидов, М., 1971
6. Гельд П. В., Сидоренко Ф.А., Силициды переходных металлов четвертого периода, М., 1971
7. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М., Силициды, М., 1979.

Глава 9 Бориды

1. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. - М.: Советская энциклопедия, Т. 1. - 1988. - 623 с
2. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б.П. и др.. - 3-е изд., испр. - Л.: Химия, Т. 2. - 1971. - 1168 с.
3. БОРИДЫ : Самсонов Г. В., Серебрякова Т.Н., Неронов В. А., Бориды, М: Химия, 1975. – 95 с.
4. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/607.html>
5. <http://www.membrana.ru/particle/13474>

Глава 10 Интерметаллиды

1. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1712.html>
2. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М. Мир, 1977 -420 с

3. Интерметаллические соединения. Под ред. И. И. Корнилова. М. Металлургия, 1970 -440 с.

4. <http://www.yaklass.ru/materiali/?mode=lesson&lsnid=140>

5. Тихонов А. С., Герасимов А. П., Прохорова И. И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. — 81 с.

6. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: МГУ, 1986 -264 с.

7. Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987-216 с.

Глава 11 Общее в получении, распространении, свойствах и применении бинарных соединений

1. www.hemi.nsu.ru

2. www.sev-chem.narod.ru

3. М. А. Рябов, Е. Ю. Невская и др.- Сборник основных формул по химии для ВУЗов.-89стр. (fb2.mbookz.ru)

4. www.xumuk.ru

Учебное издание

Составитель

Макарова Людмила Леонидовна

ФИЗИКО-ХИМИЯ
БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Учебно-методическое пособие

Компьютерный набор текста и верстка

А.В. Склиминой и К.С. Столбова

Авторская редакция

Отпечатано с оригинал-макета заказчика

Подписано в печать 03.07.14. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Усл. п. л. 4,65. Уч.-изд. л. 2,4.

Тираж 25 экз. Заказ № 1239.

Типография ФГБОУ ВПО
«Удмуртский государственный университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18