

Національна Академія Наук України  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського

*На правах рукопису*

Сахаров Олександр Володимирович

**КОМПЛЕКСИ ТЕТРАФТОРИДУ КРЕМНІЮ З АМІАКОМ:  
СКЛАД, БУДОВА, ТЕРМОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ**

02.00.01 - неорганічна хімія

**А в т о р е ф е р а т**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Одеса – 1996

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00759839 (+)

Национальна Академія Наук України

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського

На правах рукопису

Сахаров Олександр Володимирович

**КОМПЛЕКСИ ТЕТРАФТОРИДУ КРЕМНІЮ З АМІАКОМ:  
СКЛАД, БУДОВА, ТЕРМОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ**

02.00.01 - неорганічна хімія

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Одеса - 1996

п.н.ч. АВ 34.332

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища та людини Міносвіти і НАН України при Одеському держуніверситеті ім. І.І.Мечникова та в лабораторії хімії фторидів ІОНХ ім. М.С.Курнакова РАН.

Наукові керівники: доктор хімічних наук, професор  
Еннан Алім Амідович  
доктор хімічних наук  
Гельмбольдт Володимир Олегович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Сейфулліна Інна Йосипівна  
кандидат хімічних наук, доцент  
Петросян Веста Петрівна

Провідна організація Днепропетрівський державний  
технічний університет транспорту

Захист відбудеться " 24 " квітня 1996 р. о 13<sup>00</sup>

годині на засіданні спеціалізованої ради Д 05.14.01 при Фізико-хімічному інституті ім. О.В.Богатського НАН України за адресою: 270080, м. Одеса-80, Люстдорфська дорога, 86, ФХІ НАН України.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України

Автореферат розісланий " 23 " березня 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук

*Назаренко*

Н.О. НАЗАРЕНКО

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

AB - 34.332 3

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Неослабна зацікавленість до хімії тетрафториду кремнію зумовлена низкою причин, котрі умовно можуть бути розподілені на три групи. Перша зв'язана з дефіцитом природної фторвмістовної сировини (яка використовується у кольоровій металургії, атомній техніці, нафтохімії, виробництві полімерних матеріалів, тощо) та необхідністю пошуку альтернативних джерел фтору, серед яких, як найбільш перспективний, розглядається тетрафторид кремнію, що міститься у відходящих газах виробництва фосфорних добрив. Друга – екологічна: надто токсичні тетрафторид кремнію і продукти його гідролізу, як компоненти газоподібних промислових викидів, становлять значну загрозу навколишньому середовищу. Третя – пов'язана із використанням реакційноздатних тетрафториду кремнію та комплексів, що ним утворюються, в процесах виготовлення елементів мікроелектронних пристроїв і матеріалів волоконної оптики, синтезу алкоксисиланів, кремнійазотистих олігомерів та полімерів з цінними фізико-хімічними властивостями.

Початковим продуктом при одержанні останньої групи з'єднань з ковалентними зв'язками Si-O та Si-N є комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  – найпростіший в ряду численних комплексів тетрафториду кремнію з молекулярними N-донорними лігандами. Синтезована на початку прошлого століття (Гей-Люссак Дж.Л., Тенар Л.Дж., 1809) сполука  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , як і продукти взаємодії  $\text{SiF}_4$  з  $\text{NH}_3$  іншого складу, продовжують привертати увагу дослідників у зв'язку з можливостями їх прикладного використання та в якості порівняно простих модельних систем. Суперечність знаних експериментальних даних о складі, та фізико-хімічних характеристиках продуктів взаємодії тетрафториду кремнію з аміаком стимулювали проведення цієї роботи, метою якої є систематичне дослідження

кислотно-основної взаємодії за Льюїсом в бінарній системі  $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3$ , включаючи питання стехіометрії, стереохімії, відносної стабільності та термохімічних перетворень комплексів, що в ній утворюються.

Робота виконувалась відповідно з завданням 02.07.07 І науково-технічної програми 0.72.01 (Постанова ГКНТ і АН СРСР №573/137 від 10.11.85).

Ступінь дослідженості проблеми. В літературі відсутні систематичні зведення про склад та властивості продуктів взаємодії в системі тетрафторид кремнію – аміак. Знані дані з стехіометрії, стереохімії, термічних перетворень комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n=1-3$ ) неповні, а часом і суперечні. Так, дискусійним є факт існування комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  (Рупчева В.А. з співавт.); відкритим залишається питання про будову комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , оскільки знані результати ІЧ спектроскопічного дослідження структури цієї сполуки (Еггарвол Р. з співавт., Бюргер Х. з співавт.) суперечать пізнішим розрахунковим даним (Чехайбер Дж. з співавт.). Неоднакові погляди дослідників (Ейлетт Б. з співавт., Міллер Д., Сіслер Х., Поррітт К., Рупчева В.А.) на схему і склад продуктів реакції термічного розкладу комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Аналіз методик синтезу комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , опублікованих різними авторами, викликає обґрунтовані сумніви щодо чистоти отриманого продукту і, як наслідок, коректності його спектральних і рентгенографічних (Міллер Д., Сіслер Х.) характеристик.

Об'єкт дослідження – бінарна система тетрафторид кремнію — аміак і комплекси, що в ній утворюються.

Мета дослідження. Вивчення складу, будови, відносної стабільності, особливостей термохімічних перетворень потенційно можливих продуктів взаємодії в системі тетрафторид кремнію — аміак.

Предмет дослідження – взаємодія в системі тетрафторид кремнію — аміак, будова комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  і його термохімічні перетворення.

Відповідно до поставленої мети в дисертаційній роботі вирішуються наступні завдання:

- узагальнення знаних уявлень щодо складу, будови, термохімічних перетворень комплексів тетрафторида кремнію з аміаком;
- вивчення бінарної системи тетрафторид кремнію — аміак методом ДТА в усьому діапазоні концентрацій реагентів та температурному інтервалі  $(-196\div 40)^\circ\text{C}$ ;
- дослідження відносної стабільності комплексів, що утворюються в системі  $\text{SiF}_4\text{—NH}_3$ ;
- розробка методу синтезу вільних від домішок комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NX}_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ );
- вивчення будови комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ;
- дослідження термохімічних перетворень комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Методи дослідження. В роботі використані хімічні, фізико-хімічні та фізичні методи аналізу (ДТА, ДТГ, коливальна спектроскопія, рентгенографія порошку, мас-спектрометрія, диференціальна сканіруюча калориметрія).

Методологічною основою дисертаційного дослідження є сучасні уявлення координаційної хімії  $p$ -елементів, а також принципи хімічного експерименту.

На захист вносяться:

1. Умови утворювання, склад і відносна стійкість продуктів взаємодії в системі тетрафторид кремнію — аміак;
2. Метод синтезу комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NX}_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ );
3. Особливості будови, схема термічних перетворень і тепловий ефект реакції гідрофторування комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Конкретно особистий внесок автора в отриманих наукових результатах, що виносяться на захист: Узагальнено знані та отримані автором дані щодо продуктів взаємодії в системі тетрафторид кремнію — аміак,

розроблена методика синтезу вільних від домішок комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NX}_3$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ ). Розроблені і виготовлені: вакуумна установка для вивчення взаємодії в системі  $\text{SiF}_4\text{—NH}_3$ , термографічна установка для досліджень в діапазоні температур ( $-196$ – $+600$ ) °С, термографічний блок для дослідження взаємодії комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  з безводним газоподібним фтороводнем. Виконано ІЧ спектроскопічний, термогравіметричний, рентгенофазовий аналізи комплексів та продуктів їх термічних перетворень. Визначена теплота взаємодії комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  з газоподібним безводним фтороводнем.

Наукова новизна. Вперше методом ДТА вивчено взаємодію в системі тетрафторид кремнію — аміак в усьому діапазоні концентрацій реагентів і в інтервалі температур ( $-196$ – $+40$ ) °С; встановлені утворення та умови існування комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n=1,2$ ).

Вперше методами коливальної спектроскопії і рентгенографії порошку досліджена та ідентифікована як транс-ізомер сполука  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Запропонована схема термічних перетворень комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , визначен тепловий ефект реакції комплексу з газоподібним безводним фтороводнем.

Практичне значення дослідження. Розроблені автором апаратурне оформлення та методики синтезу і термохімічних досліджень комплексів тетрафториду кремнію з аміаком можуть бути використані фахівцями в галузі неорганічного синтезу та хімії фторокомплексів елементів.

Апробація дослідження. Результати роботи були викладені на VI, VIII, IX Всесоюзних симпозіумах з хімії неорганічних фторидів (Новосибірськ, 1981; Полевський, 1987; Череповець, 1990). По матеріалах дисертації опубліковано 6 статей.

Впровадження результатів дослідження відбувалось у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища та людини Міносвіти і

НАН України у вигляді розроблених автором методик і апаратурного оформлення для термографічних досліджень в різноманітних системах при температурах  $(-196+600)$  °С та визначенні термографічним методом теплот взаємодії комплексів з безводним газоподібним фтороводнем.

Структура дисертації визначається логікою дослідження, яка виходить з його мети та основних задач. Дисертація загальним обсягом 117 стор. складається з вступу, двох глав, висновків та списку цитуємої літератури, чисельністю 106 назв.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Методика експерименту. Специфіка проведення хімічного експерименту при роботі з тетрафторидом кремнію та аміаком зумовлена їх значною токсичністю і схильністю до гідролізу  $\text{SiF}_4$ . Головними умовами успішного експерименту є відсутність контактів реагентів з вологою повітря, максимальна безводність усіх компонентів реакції.

Експерименти проводили з допомогою спеціальної вакуумної системи, виготовленої з нікелю, монель-металу, сталі Х18Н9Т, фторопласту-4; використані при синтезі і термічних дослідженнях суди завчасно були пасивовані трифторидом хлору. Дозування компонентів проводили волюмометрично з похибкою не гірше 0,2 ваг.%. Контроль за точністю дозування речовин проводили важинням реакційних посудів на аналітичних терезах з похибкою  $1 \cdot 10^{-4}$  г.

Фізико-хімічні характеристики отриманих комплексів і продуктів їх термічного розкладу досліджувались з допомогою методів коливальної спектроскопії, термогравіметрії, рентгенофазового аналізу та мас-спектрометрії.

Диференціально-термічний аналіз системи  $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3$  в діапазоні температур  $(-196 + 40)$  °С проводили на спеціально розробленій установці,

з можливістю визначення температури з похибкою не більше 1%; при вивченні взаємодії комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  з безводним газоподібним фтороводнем термографічну установку з'єднували зі спеціально розробленим для цієї мети герметичним термографічним блоком.

## 2. Результати дослідження взаємодії в системі $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3$ .

Результати дослідження бінарної системи  $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3$  методом ДТА в усьому діапазоні концентрацій реагентів і в інтервалі температур  $(-196 \div 40)^\circ\text{C}$  наведені на рис. 1.

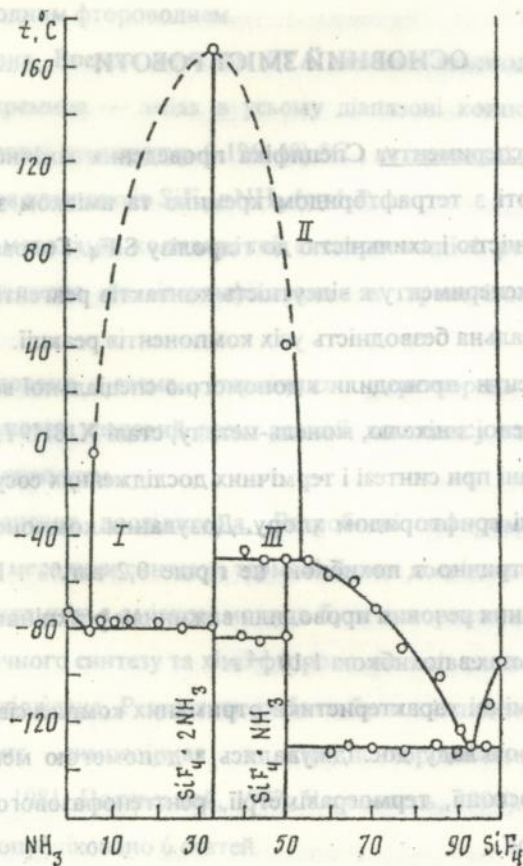


Рис. 1.

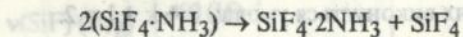
Діаграма стану системи тетрафторид кремнію—аміак.

Встановлено, що в системі  $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3$  утворюються дві сполуки  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$  і  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , а також дві евтектичні суміші  $\text{NH}_3 + \text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  і  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3 + \text{SiF}_4$  при температурах  $-80$  та  $-130$  °C відповідно.

Виходячи з форми кривої ліквідуса, комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  більш стійкий, ніж  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$ . Візуально встановлено, що реакція між тетрафторидом кремнію і аміаком протікає лише в газовій фазі; якщо хоча б один з компонентів знаходився у конденсованому стані – ознаки взаємодії не помічались. При залишку  $\text{SiF}_4$  навіть при негативних температурах комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  забруднен гексафторосилікатом амонію, напевно, внаслідок протікання дегідрофторування комплексу.

Фігуративна точка на кривої ліквідуса при  $166$  °C нанесена, строго кажучи, умовно, оскільки по даних термічного аналізу розклад комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  в квазіізобаричних умовах протікає постадійно і супроводжується реакціями дегідрофторування. Разом з тим, той факт, що після двократного циклу "нагрів – охолодження" в ізохорних умовах комплекс не зазнає хімічних перетворень, свідчить про оборотність реакції термолізу комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  в замкнутій системі.

Комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$  є інконгруентно плавким. Встановлено, що процес перітектичного розкладу протікає при температурі біля  $-50$  °C. Спроби виділити сполуку  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$  в індивідуальному стані не увінчалися успіхом, так як порушення герметичності системи супроводжується диспропорціонуванням комплексу:



### 3. Будова комплексу $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ за даними коливальної спектроскопії та рентгенографії порошку.

Для подальшого дослідження препаративний синтез комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NX}_3$  (X=H,D) проводили повільним змішуванням в газовій фазі

при негативних температурах ( $-10 \div -25$  °C) тетрафториду кремнію і залишку аміаку (дейтероаміаку), який потім відкачували.

Спектроскопічні характеристики комплексів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NX}_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{D}$ ) наведені в табл. 1. Інтерпретація коливальних спектрів комплексів була виконана з допомогою розкладу молекул  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NX}_3$  на окремі фрагменти. Одержані дані, з урахуванням кількості спостережуваних смуг і ліній поглинання, їх інтенсивності (а також маючи на увазі дотримання правила альтернативної заборони) дозволяє дійти до висновку, що конфігурація комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  може бути описана точковою групою  $\text{D}_{4h}$  (якщо знехтувати розташуванням атомів водню).

Дані ІЧ спектроскопічного дослідження дейтероаналогу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$  (область  $4000 - 400$   $\text{cm}^{-1}$ ) підтверджують запропоноване віднесення коливань для  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , причому коефіцієнти ізотопного зсуву  $\nu(\text{NH}_3)/\nu(\text{ND}_3)$ ,  $\delta(\text{NH}_3)/\delta(\text{ND}_3)$ , і  $\rho(\text{NH}_3)/\rho(\text{ND}_3)$  складають 1,35 - 1,39. Порівняння величин коефіцієнтів ізотопного зсуву, що вираховані з експериментальних даних і отриманого теоретично (1,38) показує, що відповідні коливання не виявляються чисто груповими. Останнє може бути пов'язано з участю координованих молекул аміаку в системі міжмолекулярних зв'язків типу  $\text{NH} \dots \text{F}$  і  $\text{NH} \dots \text{N}$ .

Рентгенографічне дослідження  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  показало, що комплекс кристалізується в об'ємноцентрованій системі з параметрами  $a=b=4,905(5)$  і  $c=35,75(3)$  нм ( $z = 6$ ;  $d_{\text{рентг.}} = 1,62$ ,  $d_{\text{лікн.}} = 1,65(5)$   $\text{г/см}^3$ ). На дифрактограмах  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  присутні тільки відбиття з індексами Міллера, для яких виконується умова:  $h + k + l = 2$ .

При визначенні будови  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  по даних рентгенографії порошку в першу чергу враховувалось те, що згідно з результатами спектроскопічного дослідження, ця сполука складається з відносно ізольованих тетрагонально-біпірамідальних фрагментів (при умові зневаги розташуванням атомів водню), в яких довжини зв'язків  $\text{Si}-\text{F}$ ,  $\text{Si}-\text{N}$  і  $\text{N}-\text{H}$

(по даних квантовомеханічних розрахунків) складають 1,63; 2,04 і 1,01 нм відповідно, а величина кута HNH в координованих навколо атомів кремнію молекулах аміаку дорівнює 107,28°. Виходячи з геометричних розмірів транс-фрагментів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  і параметрів елементарної комірки цієї сполуки, очевидно, що вісь N-Si-N (велика діагональ тетрагональної біпіраміди) перпендикулярна площині XY і паралельна осі Z. В протилежному випадку відстань H...H для молекул аміаку від сусідніх елементарних комірок буде істотно менше 1 нм.

Таблиця 1  
Частоти ( $\text{см}^{-1}$ ) ліній та смуг поглинання в коливальних спектрах  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  і  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$  та їх віднесення

Фрагмент і його локальна симетрія	Тип коливання	$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$		$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$	Коефіцієнт ізотопного зсуву
		КР	ИК	ИК	
$\text{NX}_3$ ( $\text{C}_{3v}$ ) X=H,D	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$ (E)	3327 (65)	3344 (75)	2480	1,35
	$\nu_s(\text{NH}_3)$ ( $A_1$ )	3266 (80)	3264 (55)	2370	1,38
	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ (E)	1605 (20)	1612 (40)	1163	1,39
$\text{SiF}_4$ ( $\text{D}_{4h}$ )	$\delta_s(\text{NH}_3)$ (E)	1081 (5)	1084 (15)	785	1,38
	$\rho(\text{NH}_3)$ ( $A_1$ )	—	926 (100)	665	1,39
	$\nu(\text{SiF})$ ( $E_u$ )		724 (100)	720	
$\text{N} \rightarrow \text{Si} \leftarrow \text{N}$ ( $\text{D}_{\infty h}$ )	$\gamma(\text{SiF})$ ( $A_{2u}$ )		635 (90)	615	
	$\nu(\text{SiF})$ ( $A_{1g}$ )	631(100)			
	$\nu(\text{SiF})$ ( $B_{1g}$ )	490 (15)			
	$\delta(\text{SiF}_2)$ ( $E_u$ )		445 (80)	430	
	$\delta(\text{SiF}_2)$ ( $B_{2g}$ )	325 (25)			
	$\nu(\text{SiN})$ ( $\Sigma_g^+$ )	436 (40)			
	$\delta(\text{SiN}_2)$ ( $\Pi_u^+$ )		286 (70)		

\* - в дужках надані інтенсивності.

Дані рентгенографічного дослідження  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  були інтерпретовані в ромбічній (псевдотетрагональній,  $a = b$ ) системі, при цьому найбільш повний опис будови комплексу виявляється можливим в рамках просторової групи симетрії  $I$  mm (N = 40 ліній, R = 8,4 %). Атоми водню розташовуються статистично в площинах, перпендикулярних осі Z, на висоті  $Z = \pm 0,0675; 0,1101; 0,2451; 0,2549; 0,3899; 0,4325$  і на відстані 1,01 нм від відповідних атомів азоту. Мінімально можлива відстань для будь-яких пар H...H в даній моделі дорівнює 1,63 нм, тому обертання молекул аміаку кругом власної осі 3, яка збігається по напрямку з більшою діагоналлю тетрагонально-біпірамідального координаційного поліедра кремнію, не повинна зустрічати помітних енергетичних або просторових труднощів. Будова кристалів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  зображена на рис. 2, координати атомів – в табл. 2 (атоми фтору і азоту, позначені як F (ij) і N(ij) відповідно, зв'язані з i-тим атомом кремнію ( $i = 1, 2$ ). Координати атомів наведені в припущенні тільки об'ємноцентрованості і центросиметричності комірки (без урахування інших можливих елементів симетрії).

Таблиця 2.

Координати атомів в елементарній комірці  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 

Атом	X/a	Y/b	Z/c	Кількість атомів в комірці	$U_{11}(\text{нм}^2)$
Si 1	0	0	0	2	0,051
Si 2	0	1/2	0,1776(2)	4	0,040
F 11	0,235(2)	0,235(2)	0	4	0,024
F 12	0,765(2)	0,235(2)	0	4	0,092
F 21	0,235(2)	0,735(2)	0,1776(2)	8	0,108
F 22	0,235(2)	0,265(2)	0,1776(2)	8	0,027
F 23	-0,235(2)	0,735(2)	0,1776(2)	8	0,025
F 24	-0,235(2)	0,265(2)	0,1776(2)	8	0,024
N 1	0	0	0,0571(2)	4	0,017
N 21	0	1/2	0,2346(2)	4	0,91
N 22	0	1/2	0,1205(2)	4	0,027

Таким чином, проведені дослідження будови кристалів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  методами коливальної спектроскопії та рентгенографії порошку показало, що комплекс складається з відносно ізольованих фрагментів  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , в яких молекули аміаку посідають трансположення в координаційній сфері кремнію, а самі ці фрагменти створюють шаруваті пакування типу ...ABCDCBA..., де шар В зсунут по горизонталі паралельно шару А відносно нього на  $1/2$  періода ґратки  $b$ , шар С вісно шару А – на  $1/2 a$ , шар D –  $(1/2a + 1/2b)$  (рис.2). Відстань між цими шарами визначається взаємним відштовхуванням атомів водню лігандів – молекул аміаку.

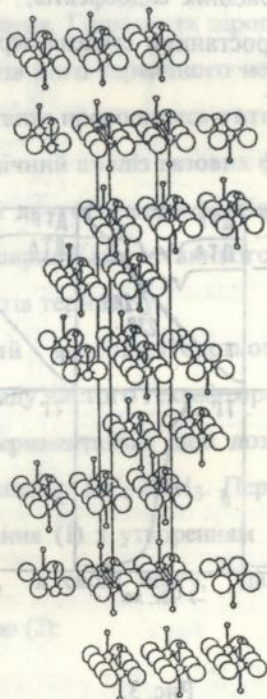


Рис. 2.

Кристалічна структура комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

#### 4. Термохімічні перетворення комплексу $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Дослідження термохімічних перетворень комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  було виконано із залученням методів термогравіметричного і рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопії та мас-спектрометрії.

Число ефектів і форма кривих ДТА та ДТГ комплексу в значному ступені залежать від умов проведення термогравіметричних досліджень. Так, на кривих ДТА і ДТГ типових термогравіграм комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (рис. 3), знятих у відкритих тиглях або тиглях, накритих кришкою, фіксуються три чітко виразних ендоефекти. Варіація швидкості нагріву зразку призводить до змін ступеня перетворення комплексу при температурах відповідних ендоефектів; зменшення швидкості нагріву супроводжується зростанням ступеня перетворення при температурі першого ендоефекту.

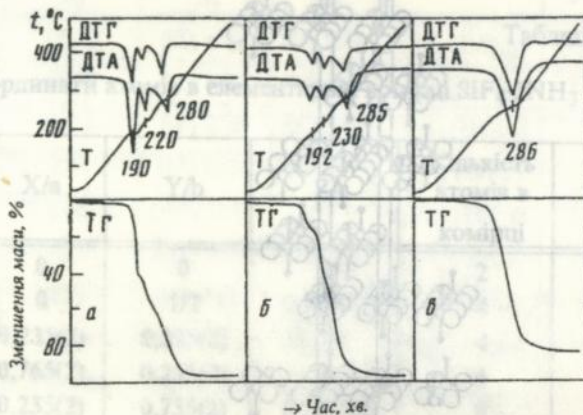


Рис. 3.

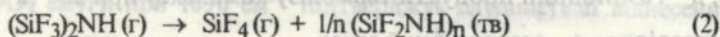
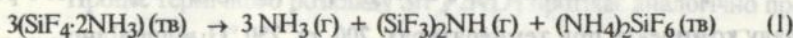
Термогравіграми: а, б – комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  при швидкостях нагріву 2,5 та 10 град/хв. відповідно; в – гексафторосилікату амонію.

При нагріванні  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  в квазіізотермічних умовах другий ендоефект ( $t = 200 \div 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ) був відсутній, а процес розкладу комплексу при температурі першого ефекту ( $t = 165 \div 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) протікав надто енергійно. ІЧ спектроскопічний аналіз проб зразків, відібраних при температурах відповідних ефектів, показав слідує: проба, що взята при температурі першого ендоефекту, становить собою в основному комплекс з домішкою гексафторосилікату амонію; при температурі другого – гексафторосилікат амонію з домішкою комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (рис. 4 б, г). Полоси поглинання в ІЧ спектрах обох зразків при  $970$  і  $1090 \text{ см}^{-1}$  віднесені нами до коливань  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$  і  $\gamma(\text{NH})$  відповідно в полімерному продукті складу  $(\text{SiF}_2\text{NH})_n$ , який становить собою рентгеноаморфну порошкоподібну сполуку. Гідроліз та пірогідроліз як початкового комплексу, так і продуктів його термічного перетворення вилучен тим, що дослідження на усіх етапах проводились в атмосфері сухих інертних газів.

ІЧ спектроскопічний аналіз газових фаз, які виділяються при температурах першого і другого ендоефектів, показав наявність аміаку (рис. 4 в, д). Молекулярний іон останнього зафіксован і в мас-спектрах газоподібних продуктів термолізу.

Температурний інтервал третього ендоефекту співпадає з температурою розкладу чистого гексафторосилікату амонію.

Отримані експериментальні дані дозволяють запропонувати таку схему термолізу комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Перший ендоефект відповідає реакції дегідрофторування (1) з утворенням вельми нестабільного гексафтордісилазана, який, в свою чергу, диспропорціонує вже в момент виділення по рівнянню (2):



Тетрафторид кремнію і аміак, що виділяються при реакціях (1) і (2) реагують між собою в газовій фазі з утворенням твердого комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Як відмічалось вище, реакція (1) протікає у надто вузькому температурному інтервалі, а ступень перетворення комплексу істотно залежить від швидкості нагріву (рис. 3).

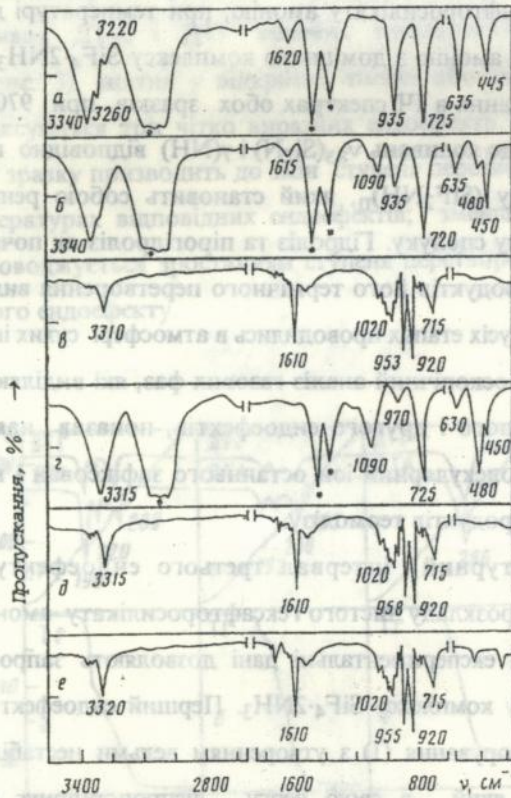
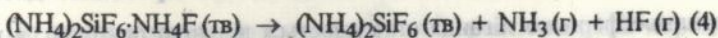
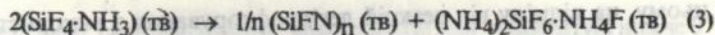


Рис.4.

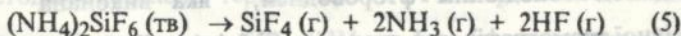
ІЧ спектри: а – комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ; б, г – продукти термічного розкладу комплексу при температурах 200 та 250 °С відповідно; в, д – газоподібні продукти термолізу комплексу при 200 та 250 °С відповідно; е – газоподібний аміак.

В інтервалі температур 200÷230 °С (другий ендоефект) частина комплексу, що не прореагувала, зазнає дегідрофторування за схемою (3) з подальшим розкладом щойно утвореної подвійної солі (4):



Присутність в ІЧ спектрах газової фази, що виділяється при температурі другого ендоефекту, смуг тільки аміаку пояснюється, напевно, тим, що частина комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  зв'язується виділяємим фтороводнем з утворенням гексафторосилікату амонію.

Третій ендоефект (220÷350 °С) – складовий. При використанні лабіринтного тигля, що дозволяє проводити процес термічного розкладу в атмосфері виділяємої газової фази, "плече" трансформується в чіткий виразний пік при температурах 280÷300 °С. Оскільки в охолоджених продуктах термічного розкладу сполука  $(\text{SiFN})_n$  не виявляється, цей ефект на наш погляд, зумовлен процесом переходу  $(\text{SiFN})_n$  до газової фази. Ендоефект на кривих ДТА і ДТГ при 300÷350 °С відповідає розкладу гексафторосилікату амонію за схемою:

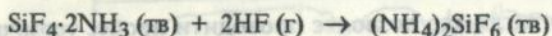


Це однозначно підтверджено сукупністю даних ІЧ спектроскопічного, рентгенофазового та термогравіметричного аналізів як продуктів термічного розкладу комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , так і спеціально синтезованого гексафторосилікату амонію.

Процес термічного розкладу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$  протікає аналогічно процесу розкладу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , а відсутність в ІЧ спектрі продукту термолізу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$  смуги при 1090  $\text{cm}^{-1}$  підтверджує слушність її віднесення до коливань  $\gamma(\text{NH})$  (з врахуванням ізотопного зсуву коливання  $\gamma(\text{ND})$ )

повинно виявлятися в області  $790\text{--}780\text{ см}^{-1}$  і може маскуватися поглинанням  $\nu(\text{SiF})$ .

Таким чином, отримані дані свідчать, що термічний розклад комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  супроводжується процесами дегідрофторування. При цьому, на відміну від реакцій дегідрофторування з використанням спеціальних дегідрофторуючих агентів, де акт протонної дисоціації внутрішньосферного ліганда стимулюється вільною основою, в процесі термічного "самодегідрофторування" роль акцептора фтороводню виконує сам комплекс тетрафториду кремнію. Останнє було підтверджено нами експериментально. Встановлено, що комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  реагує з безводним газоподібним фтороводнем з виділенням теплоти. При цьому утворюється гексафторосилікат амонію:



В ІЧ спектрі продукту реакції присутні характеристичні смуги поглинання коливань  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ :  $720 (\nu_3)$  і  $474 (\nu_4)\text{ см}^{-1}$  для аніону  $\text{SiF}_6^{2-}$  і  $3305 (\nu_3)$ ,  $1420 (\nu_4)$  для катіону  $\text{NH}_4^+$ ; відсутність в спектрах смуг поглинання при  $926$ ,  $635$  і  $445\text{ см}^{-1}$ , які є характеристичними для аміачного комплексу тетрафториду кремнію, дозволяє говорити про кількісне протікання реакції. Оцінка теплоти реакції комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  з безводним газоподібним фтороводнем, яка виконана методом кількісної термографії, дає значення  $65,2 \pm 4,1\text{ кДж/моль}$  (враховуючи теплоту перебудови кристалічної ґратки).

## ВИСНОВКИ

1. Методом ДТА встановлено, що в бінарній системі  $\text{SiF}_4\text{--NH}_3$  реалізуються дві сполуки –  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$  і  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , причому препаративно вдається виділити лише комплекс складу 1 : 2. Даний результат підтверджен детальним дослідженням складу сполук із залученням комплексу хімічних та фізико-хімічних методів.

2. На підставі результатів вивчення системи  $\text{SiF}_4\text{—NH}_3$  та фізико-хімічного дослідження зразків комплексів  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NX}_3$  ( $\text{X}=\text{H},\text{D}$ ), отриманих в різних умовах, розроблена методика синтезу вільних від домішок комплексів  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NX}_3$  ( $\text{X}=\text{H},\text{D}$ ), яка полягає у повільному змішуванні в газовій фазі попередньо сконденсованих компонентів при температурі нижче  $0^\circ\text{C}$ .

3. По даних коливної спектроскопії і рентгенографії порошку комплекс  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NH}_3$  є транс-ізомером (точкова група  $D_{4h}$ ), який кристалізується в ромбічній (псевдотетрагональній) об'ємноцентрованій ґратці з параметрами  $a=b=4,905(5)$  і  $c=35,75(3)$  нм (пр. гр.  $\text{Immm}$ ,  $Z=6$ ). Відносно ізольовані фрагменти транс- $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NH}_3$  утворюють шарові упакування типу ...ABCDCBA...; відстань між цими шарами визначається взаємним відштовхуванням атомів водню молекул аміаку.

4. Із залученням методів термогравіметрії, ІЧ спектроскопії, рентгенофазового аналізу та мас-спектрометрії вивчен характер термічних перетворень комплексу  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NH}_3$ . Показано, що термоліз комплексу протікає ступінчато і супроводжується реакціями дегідрофторування. В ізохорних умовах реакція термічного розкладу  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NH}_3$  є оборотною.

5. Методами кількісної термографії та ІЧ спектроскопії досліджен процес взаємодії комплексу  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NH}_3$  з безводним газоподібним фтороводнем. Встановлено, що реакція протікає екзотермічно з утворенням гексафторосилікату амонію; тепловий ефект при  $20^\circ\text{C}$  складає  $-65,2 \pm 4,1$  кДж/моль (враховуючи теплоту перебудови кристалічної ґратки).

6. Розроблені апаратурне оформлення та методики термографічних досліджень в системі  $\text{SiF}_4\text{—NH}_3$  у діапазоні температур  $(-196\div 600)^\circ\text{C}$ , а також для визначення теплоти взаємодії комплексу  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{NH}_3$  з безводним газоподібним фтороводнем.

Основний зміст дисертації опублікований в наступних роботах:

1. Сахаров А.В., Суховерхов В.Ф., Эннан А.А., Гаврилова Л.А. ИК спектроскопические характеристики аддукта тетрафторида кремния с аммиаком //Журн. неорганической химии. 1986. Т.31. № 8. С. 1976 -1979.

2. Сахаров А.В., Гельмбольдт В.О., Суховерхов В.Ф., Эннан А.А. Термохимические превращения комплекса  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  //Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 2. С. 332-336.

3. Сахаров А.В., Гельмбольдт В.О., Суховерхов В.Ф., Эннан А.А. ИК спектры и строение комплекса  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$  //Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 2. С. 539-541.

4. Сахаров А.В., Суховерхов В.Ф., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Исследование взаимодействия в системе тетрафторид кремния–аммиак //Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1914 - 1916.

5. Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Сахаров А.В., Суховерхов В.Ф. Комплексы тетрафторида кремния с аммиаком //Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 11. С. 2847-2856.

6. Попов А.И., Вальковский М.Д., Суховерхов В.Ф., Чумаевский Н.А., Сахаров А.В., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А. Строение аддукта  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  //Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 2. С. 375 - 380.

Сахаров А.В. Комплексы тетрафторида кремния с аммиаком: состав, строение, термохимические превращения.

Диссертация (рукопись) на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины.

Представлены в обобщенном виде экспериментальные и теоретические данные по стехиометрии, стереохимии, термохимическим превращениям комплексов тетрафторида кремния с аммиаком, образующихся в системе  $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3$ . Установлено, что в системе реализуются два соединения  $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$  и  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , причем препаративно удастся выделить лишь комплекс состава 1:2; последний является транс-изомером,



Основной зміст дисертації опублікований в наступних роботах:  
 Сахаров А. В., Гамбольдт В. О., Суворов В. Ф., Зинин А. А. Термохімічне дослідження комплексу SiF<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>. // Журн. неорган. хімії. 1986. Т. 34. № 2. С. 332-335.

2. Сахаров А. В., Гамбольдт В. О., Суворов В. Ф., Зинин А. А. Термохімічне дослідження комплексу SiF<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>. // Журн. неорган. хімії. 1989. Т. 34. № 2. С. 332-335.

3. Сахаров А. В., Гамбольдт В. О., Суворов В. Ф., Зинин А. А. The formation (ammonia) is submitted to a scientific degree of the Candidate of chemical sciences in a specialty 02.00.01 - inorganic chemistry. Physico-chemical Institute National Academy of Sciences of Ukraine. 1991. Т. 34. № 2. С. 332-335.

Основою дослідження є дані, отримані в результаті експериментального вивчення комплексу тетрафториду кремнію з аміаком. Дані, що стосуються складу, структури, термохімічних перетворень комплексу, представлені в наступних роботах:  
 Сахаров А. В., Гамбольдт В. О., Суворов В. Ф., Зинин А. А. Термохімічне дослідження комплексу SiF<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>. // Журн. неорган. хімії. 1986. Т. 34. № 2. С. 332-335.

Сахаров А. В. Комплексы тетрафторида кремния с аммиаком

состава, структура, термохимические превращения. Киев: Издательство Физико-химического института НАН Украины, 1991. 100 с.

Фізико-хімічний інститут Національної академії наук України

Презентовано в об'єднаному альбому експериментальних і теоретических даних по стехіометрії, стереохімії, термохімічним перетворенням комплексів тетрафториду кремнію з аміаком, образуючихся в системі SiF<sub>4</sub> - NH<sub>3</sub>. Установлено, що в системі реалізуються два сполучення SiF<sub>4</sub>·NH<sub>3</sub> і SiF<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>; приче́м препаративно удається виділити лише комплекс состава 1:2; последний является транс-изомером.

Сдано в набор 12.03.96 г. Подписано к печати 13.03.96 г. Формат  
60x84/16. Бумага офсет. Объем 1 п. л. Тираж 100 экз. Заказ 67.

Отпечатано в НПП «Астропринт». Адрес: Одесса, Французский  
бульвар, 24/26, Тел. (0482) 68-77-33, 22-64-84.

445950



SEE HEAD

445950

AB 34.332

**AB 34.332**