

Таким чином, у результаті розгляду особливостей перебігу реакцій в системі  $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$  при стехіометричному співвідношенні компонентів запропоновано аргументовану схему хімічних перетворень у цій системі і на її основі дано пояснення закономірностей формування структури утворюваного кремнезему.

**РЕЗЮМЕ.** Рассмотрены особенности химических превращений в системе  $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$  при стехиометрическом соотношении компонентов (по сумарному уравнению  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ). Показано, что наряду с конденсацией силанольных групп, образующихся в результате гидролиза связей Si—Cl, важным каналом генерации силоксановых структур  $\text{SiOSi}$  является взаимодействие групп  $\equiv\text{SiOH}$  и  $\equiv\text{SiCl}$ . В условиях возрастающего дефицита воды этот процесс способствует формированию плотных кремнеземных частиц.

**SUMMARY.** The specific peculiarities for  $\text{SiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$  transformations under stoichiometric proportions (via reaction  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ) were discussed. It was shown that on the level with silanole groups condensation (which form under

Si—Cl bond hydrolysis), a formation of siloxane groups by  $\equiv\text{SiOH}$  and  $\equiv\text{SiCl}$  reactions is a significant reaction channel. The process favors the formation of dens silica particleless the local shortfall of water increases.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1,2.
2. Шабанова Н. А. // Коллоид. журн. -1996. -58, № 1. -С. 115—122.
3. Андрияков К. А. Кремнийорганические соединения. -М.: Госхимиздат, 1955.
4. Миронюк І. Ф. // Укр. хім журн. -2000. -66, № 3. -С. 19—22.
5. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнеорганических соединений. -М.: Мир, 1966.
6. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
7. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
8. Стрелко В. В. // Адсорбция и адсорбенты. -1974. -Вып. 2. -С. 65—76.
9. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. -М.: Мир, 1968.
10. Тертых В. А., Мащенко В. М., Павлов В. В. и др. // Физ.-хим. механика и люфилльность дисперсных систем. -1973. -Вып. 4. -С. 37—43.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 15.11.99

УДК 541.183

В. М. Богатырев

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИХЛОРИДОВ ФОСФОРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА

Методом ИК-спектроскопии рассмотрено взаимодействие паров трихлорида и оксихлорида фосфора с поверхностью пирогенного кремнезема в присутствии триэтиламина. Показано, что предварительная адсорбция триэтиламина способствует хемосорбции хлоридов фосфора при комнатной температуре.

Реакции между силанольными группами поверхности  $\text{SiO}_2$  и трихлоридом или оксихлоридом фосфора с образованием связей Si—O—P достаточно подробно описаны в литературе [1—4]. Такие процессы, соответственно классификации гетеролитических реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов, относятся к реакциям электрофильного замещения водорода в группах Si—OH [5]. На примере триметилхлорсилана и триэтиламина (ТЭА) было установлено и подробно изучено каталитическое влияние электронодонорных молекул на течение этих реакций [6, 7]. Хемосорбция хлорсилана в присутствии ТЭА эффективно протекает уже при комнатной температуре.

Представляло интерес рассмотреть влияние ТЭА на взаимодействие поверхностных силано-

лов с хлоридами других элементов, в частности с трихлоридами фосфора.

В работе использовали пирогенный кремнезем марки А-300, а также свежеперегранные триэтиламин, трихлорид и оксихлорид фосфора. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре "UR-20" используя стандартное вакуумное оборудование, оснащенное спектральной ячейкой из оптического кварца. Реакции с  $\text{PCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  исследовали по единой схеме. Прессованные пластинки кремнезема массой  $\approx 15 \text{ мг/см}^2$  подготавливали на воздухе 2 ч при  $250^\circ\text{C}$ . Высушенный кремнезем выдерживали в закрытом сосуде над триэтиламином в течение 15—20 мин. Затем помещали в спектральную кювету и вакуумировали для удаления избытка адсорбированного ТЭА. Последующую адсорбцию паров хлоридов фосфора осуществляли при относительном давле-

© В. М. Богатырев, 2000

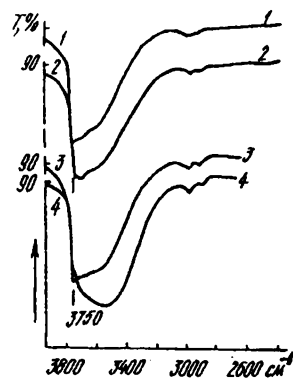
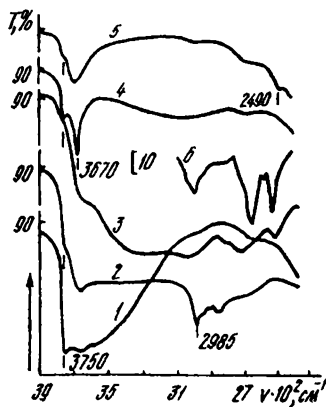


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — аэросила А-300 после 250 °С в течение 2 ч на воздухе; 2 — адсорбция паров триэтиламина и вакуумирование при 20 °С 2 мин; 3 — адсорбция паров трихлорида или оксихлорида фосфора; 4 — образец с адсорбированным  $\text{POCl}_3$  после термовакуумирования 30 мин при 400 °С; 5 — образец с адсорбированным  $\text{PCl}_3$  после термовакуумирования в течение 15 мин при 400 °С; 6 — продукт взаимодействия паров ТЭА с газообразным  $\text{HCl}$ .

Рис. 2. ИК-спектры адсорбции хлоридов фосфора на поверхности аэросила А-300: 1 — вакуумирование исходного кремнезема 1 ч при 240 °С; 2 — адсорбция  $\text{PCl}_3$  15 мин при 0.50 Р/Р; 3 — вакуумирование исходного кремнезема 2 ч при 220 °С; 4 — адсорбция  $\text{POCl}_3$  15 мин при 0.53 Р/Р.

нии паров 0.5–0.6  $\text{PIP}_5$ . Все указанные операции с парами реагентов проводили при комнатной температуре. В ходе такой обработки на пластинках образцов появлялся белый налет, который удалялся при последующем термовакуумировании.

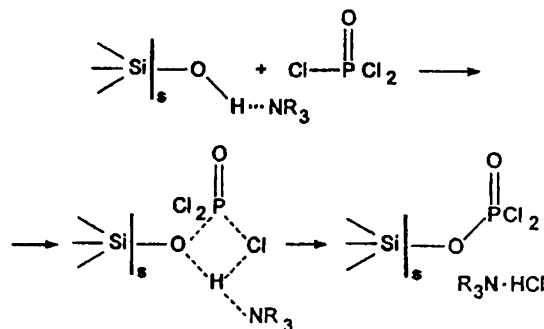
На рис. 1 представлены полученные ИК-спектры. Кривые 1–3 для обоих хлоридов фосфора совпадают. Для контроля приведен спектр 6 продукта взаимодействия паров ТЭА и хлористого водорода, осажденного на окошках (из  $\text{CaF}_2$ ) спектральной кюветы.

Известно, что образование адсорбционных комплексов с участием группы  $\text{OH}$  у атома кремния поверхности сопровождается изменением интенсивности полосы поглощения  $3750 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O-H}$ ) и сдвигом волнового числа [8]. Величина этих параметров характеризует энергию взаимодействия адсорбата с силанольной группой. Адсорбционное взаимодействие паров трихлоридов фосфора с изолированными силанольными группами пирогенного кремнезема сопровождается сдвигом полосы поглощения  $\nu\text{Si-O-H}$  для  $\text{PCl}_3$  на  $100 \text{ см}^{-1}$  и для  $\text{POCl}_3$  — около  $250 \text{ см}^{-1}$  [2]. Эти адсорбционные комплексы полностью разрушаются вакуумированием при комнатной температуре. На рис. 2 приведены ИК-спектры адсорбции трихлоридов фосфора на пирогенном кремнеземе в присутствии прочно сорбированной воды.

При адсорбции паров ТЭА образуется сильная водородная связь с силанольными группами ( $\Delta\nu_{\text{OH}} \approx 990 \text{ см}^{-1}$ ). В этой ситуации происходит существенное изменение электронной плотности в группах

$\equiv\text{SiOH}$ . С одной стороны, может увеличиваться протонная подвижность в системе  $\equiv\text{SiOH}$   $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а с другой, могут возрастать электронодонорные свойства атома  $\text{O}$  в этой системе [6].

В отличие от адсорбции  $\text{PCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  на поверхности исходного кремнезема, контакт паров хлоридов фосфора  $\text{SiO}_2$  в условиях предадсорбции ТЭА сопровождается полным исчезновением полосы поглощения при  $3750 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 3). Одновременно в ИК-спектре появляется набор полос поглощения в области  $2400\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий образованию  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  (рис. 1, кривая б), и характерный для поверхностных соединений типа  $\text{R}_3\text{NH}^+$  [9]. Протекающие процессы на примере с  $\text{POCl}_3$  можно представить схемой



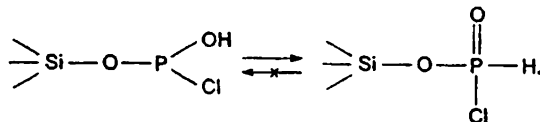
Возможность стабилизации переходного состояния в результате образования трехцентровой  $\text{H}$ -связи рассмотрена в [7].

Полученный результат объясняется образованием термостойких групп Si—O—P на поверхности SiO<sub>2</sub> в результате протекания хемосорбции хлоридов фосфора в присутствии ТЭА уже при комнатной температуре. При последующем термовакуумировании (до 400 °С), в процессе которого удаляются продукты реакции, существенного увеличения количества свободных силанольных групп не наблюдается.

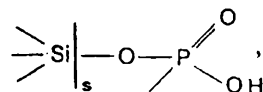
Следует отметить, что повышение температуры до 400 °С, по экспериментальным условиям, проводили при непрерывном вакуумировании спектральной кюветы для постоянного удаления летучих продуктов из зоны реакции. На примере хлорсиланов показано [6, 7], что в присутствии третичных аминов эффективная хемосорбция происходит по адсорбционному механизму при комнатной температуре. При температуре более 100 °С, когда происходит разрушение адсорбционных комплексов с участием аминов, реакции идут как некаталитические и скорость хемосорбции резко снижается. При дальнейшем повышении температуры, когда увеличивается вероятность реакции по ударному механизму, скорость хемосорбции вновь возрастает. Однако в приведенных экспериментах с хлоридами фосфора в условиях постоянного удаления летучих реагентов из зоны реакции протекание хемосорбции по ударному механизму невозможно.

Присутствующие на поверхности кремнезема прочно сорбированные молекулы воды, сохранившиеся после сушки исходного SiO<sub>2</sub>, приводят к гидролизу некоторой части остаточных групп P—Cl в хемосорбированных соединениях —OPCl<sub>2</sub> и —OP(O)Cl<sub>2</sub> с образованием групп P—OH. Вполне вероятно предположить и участие ТЭА в этом процессе по схеме, подобной для силанольных групп. После термовакуумирования при 400 °С в спектре кремнезема, модифицированного окси-хлоридом фосфора, появляется поглощение при 3670 см<sup>-1</sup>, относящееся к валентным колебаниям хемосорбированных групп PO—H. До термовакуумирования эта полоса маскируется поглощением прочно сорбированной воды при 3680 см<sup>-1</sup>. Взаимодействие поверхности SiO<sub>2</sub> с трихлоридом фосфора в присутствии молекул H<sub>2</sub>O сопровождается появлением полосы поглощения при 2490 см<sup>-1</sup>, которая характеризует группы P—H в составе хемосорбированных фрагментов фосфористой кислоты [3]. До удаления продуктов реакции поглощение при 2490 см<sup>-1</sup> маскируется полосой поглощения с максимумом при 2500 см<sup>-1</sup>, сопровождающей образовавшиеся солевые соединения ТЭА.

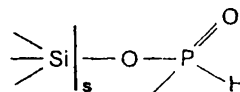
Меньшее количество групп —ОН у атома фосфора в образцах, модифицированных трихлоридом фосфора, объясняется тем, что при образовании даже одной группы P—OH в процессе гидролиза связи P—Cl в хемосорбированной группе —OPCl<sub>2</sub> происходит таутомерная перегруппировка с образованием тетракоординированного атома фосфора по схеме, где равновесие полностью смещено в сторону образования гидрофосфорильной группы:



В результате описанных реакций, после удаления избытка реагентов и продуктов реакции термовакуумированием, поверхностные соединения кремнезема, модифицированного оксихлоридом фосфора, могут быть представлены схемой



а модифицированные трихлоридом фосфора — схемой



Аналогичные процессы наблюдались при использовании для модифицирования пирогенного кремнезема, который не подвергался предварительному высушиванию и содержал физически сорбированную воду.

Таким образом, в присутствии адсорбированного триэтиламина хемосорбция трихлорида и оксихлорида фосфора на поверхности пирогенного кремнезема протекает при комнатной температуре. В процессе реакции прочно сорбированные молекулы воды вызывают гидролиз непрореагировавших групп P—Cl.

**РЕЗЮМЕ.** Методом ІК-спектроскопії розглянуто взаємодію парів трихлориду та оксихлориду фосфору з поверхнею пирогенного кремнезему в присутності триетиламіну. Показано, що попередня адсорбція триетиламіну сприяє хемосорбції хлоридів фосфору при кімнатній температурі.

**SUMMARY.** The interaction of phosphorus trichloride and oxychloride vapour with pyrogenic silica surface in the presence of triethylamine has been examined by IR spectroscopy. It has been shown that the preliminary adsorption of triethylamine facilitates the chemisorption of phosphorus chlorides at room temperature.

1. Malygin A. A., Malkov A. A., Dubrovskii S. D. The Chemical Bases of Surface Modification Technology of Silica and Alumina by Molecular Layering. In Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Eds. A. Dabrowski and V. A. Tertykh, -Amsterdam: Elsevier, 1996. -Vol. 99, Ch. 1-8. -P. 213—236.
2. Morrow B. A., Lang S. J Gay I. D. // Langmuir. -1994. -10. -P. 756—760.
3. Павлов В. В., Тьортых В. А., Чуйко О. О., Богатирьов В. М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1979. -№ 8. -С. 639—641.
4. Богатырев В. М., Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 8. -С. 831—835.
5. Стрелко В. В., Стражеско Д. Н., Денисов В. И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. -М.: Атомиздат, 1977.
6. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
7. Воронин Е. Ф., Гулько В. М., Пахлов Е. М., Чуйко А. А. Каталитические реакции электрофильного замещения на поверхности кремнезема // Сб. "Химия, физика и технология поверхности". -Киев: Наук. думка, 1993. -Вып. 1. -С. 105—117.
8. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография: Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 14.07.98

УДК 541

О. А. Лозова, Д. Г. Кеворков, В. В. Павлюк

## ИЗОТЕРМИЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Li—Ti—Bi ПРИ 470 К

За допомогою рентгенівського фазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Li—Ti—Bi при 470 К. Встановлено існування нових тернарних сполук. Інтерметалід  $\text{Li}_2\text{TiBi}$  кристалізується в структурному типі  $\text{MnCu}_2\text{Al}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ;  $a = 0.6663(3)$  нм). Кристалічна структура інтерметаліду  $\text{LiTiBi}$  повністю не визначена, встановлено, що вона належить до ромбічної сингонії.

Для дослідження фазових рівноваг у системі Li—Ti—Bi при 470 К було виготовлено 40 сплавів. Зразки готували шляхом сплавлення наважок чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском  $1.1 \cdot 10^5$  Па. Склад зразків контролювали шляхом порівняння мас шихти і сплаву. Термічна обробка полягала в гомогенізуючому відпалі сплавів, поміщених у танталові контейнери, запаяні у кварцові ампули із наступною евакуацією повітря, при температурі 470 К протягом 400 год. Після відпалу зразки гартували в холодній воді. Сплави зберігали під шаром очищеного індиферентного масла.

Рентгенофазовий аналіз проводили шляхом порівняння дифрактограм, одержаних на порошковому дифрактометрі "ДРОН-2.0" ( $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання), з еталонними дифрактограмами компонентів, бінарних та тернарних сполук. Періоди ґратки уточнювали за допомогою програми "Latcon". Для уточнення структури експеримент проводився на дифрактометрі "Siemens" (кроковий метод ресстрації дифрактограм, крок сканування  $0.02^\circ$  кутів  $2\theta$ , час сканування в точці — 8 с). Розрахунки проведено за допомогою програм "Rietveld analyses" [1].

Дослідження подвійних систем Li—Bi і Ti—Bi не проводили, оскільки вони достатньо вивчені та описані в літературі [2, 3]. Кристалографічні

характеристики подвійних сполук, які утворюються в системах Li—Bi і Ti—Bi, приведені в табл. 1 [4].

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук у системах Li—Bi і Ti—Bi

Сполука	Структурний тип	Просторова група або сингонія	Параметри ґратки, нм	
			a	c
LiBi	AuCu	$P4/mmm$	0.3361	0.4247
$\text{Li}_3\text{Bi}$	$\text{BiF}_3$	$Fm\bar{3}m$	0.6708	
$\text{Ti}_2\text{Bi}$	$\text{Cu}_2\text{Sb}$	$P4/mmm$	0.4050	1.450
$\text{Ti}_3\text{Bi}$		Тетрагональна	0.6020	0.8204

Т а б л и ц я 2

Параметри атомів у структурі еполуки  $\text{Li}_2\text{TiBi}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_e$
Li*	8 (c)	1/4	1/4	1/4	2.0
Ti	4 (b)	1/2	0	0	1.4(2)
Bi	4 (a)	0	0	0	1.1(3)

\* Тепловий параметр Li не уточнювали.

© О. А. Лозова, Д. Г. Кеворков, В. В. Павлюк, 2000