

НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 661.488

Н. В. ОРОБЕЙ, А. Н. ТРЕТЬЯК, Г. И. НОВИКОВ

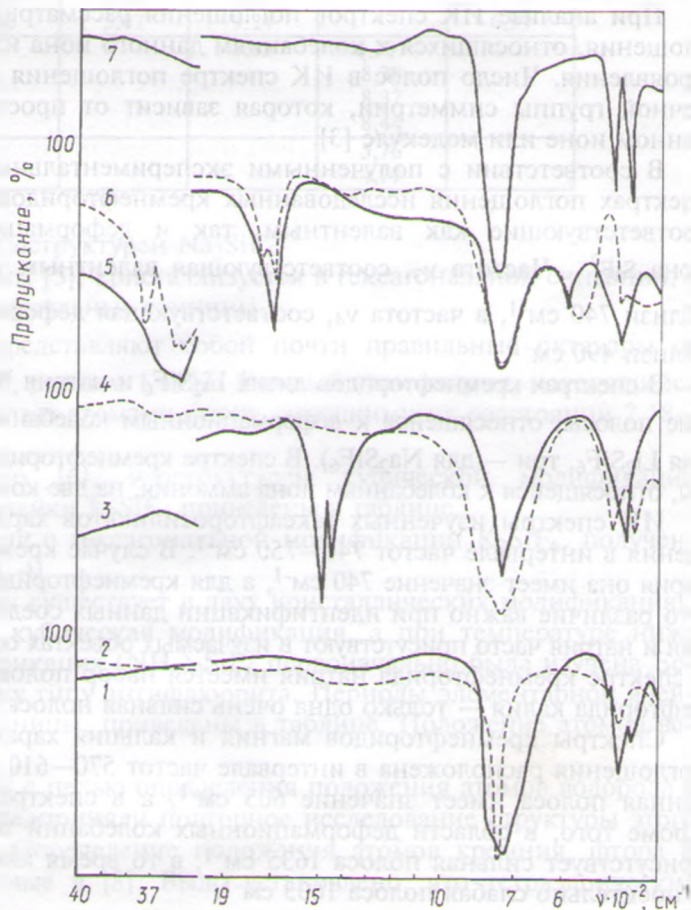
ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ  
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ\*

Современное производство кремнефтористых солей, широко используемых в различных отраслях народного хозяйства, характеризуется чрезвычайно широким спектром применяемых исходных и получаемых веществ, разнообразием химико-технологических условий проведения процессов, поэтому важное значение приобретают вопросы идентификации полученных продуктов. В связи с этим остается по-прежнему актуальной задача более широкого использования для этих целей в промышленной практике инструментальных методов физико-химического анализа.

Сочетание таких методов, как инфракрасная спектроскопия и рентгенофазовый анализ, отличающихся экспрессностью, точностью и воспроизводимостью, позволяет быстро и надежно произвести идентификацию и анализ указанных веществ, сделать выводы о соответствии состава и строения этих веществ приводимым формулам и решить ряд других задач. Для повышения надежности и ускорения таких работ важно наличие справочных данных по физико-химическим свойствам технологически важных соединений. В зарубежной литературе, насколько нам известно, отсутствуют справочные руководства, посвященные комплексным фторидам. Из отечественных работ можно отметить [1], в которой содержатся ИК спектры поглощения и рентгенографические характеристики 18 кремнефторидов.

Цель настоящей работы — провести анализ инфракрасных и рентгенодифракционных спектров гексафторосиликатов щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония на основании имеющихся литературных и собственных экспериментальных данных.

ИК спектры поглощения кремнефторидов:  
1 —  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ; 2 —  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 3 —  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ; 4 —  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ; 5 —  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 6 —  $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
7 —  $\text{BaSiF}_6$



\* Работа выполнена при участии Р. Я. Мельниковой и Т. И. Баранниковой.



Нами изучена в лабораторных условиях и проверена на полужаводской установке технология процесса получения кремнефторидов лития, натрия, калия, аммония, магния, кальция и бария. Указанные кремнефториды были получены из 10—16%-ной кремнефтористоводородной кислоты, образующейся в процессе абсорбции фторсодержащих газов при химическом полировании стеклоизделий на Борисовском хрустальном заводе, путем добавления к ней хлоридов, карбонатов или гидроксидов соответствующих металлов.

Синтезированные нами кремнефториды представляли собой белые кристаллические продукты, содержащие не менее 98 мас.% основного вещества.

На рисунке приведены ИК спектры поглощения синтезированных нами соединений. Они записаны на инфракрасном спектрофотометре «Specord 75 IR», широко используемом в лабораторной практике. Масштаб записи для всех спектров сохранялся неизменным и был равен  $100 \text{ см}^{-1}$  на  $0,75 \text{ см}$  диаграммы. Ширина щелей (щелевая программа), скорость развертки спектра, постоянная времени усилительного устройства и время записи полного отклонения пера самописца взаимосвязаны и в полной мере определяют качество записываемых спектров. Нами были выбраны следующие режимы работы: щелевая программа-3, скорость развертки спектра —  $32 \text{ см}^{-1}$  мин, постоянная времени усилительного устройства-1 и время записи полного отклонения пера — 1 с. Эти режимы являются оптимальными для записи обзорных спектров с вполне удовлетворительным разрешением и хорошим соотношением сигнал — шум.

Градуировку шкалы спектрофотометра проводили по полосам поглощения полистирола (область  $700\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ ) и полосам поглощения атмосферной влаги (в однолучевом режиме, область  $400\text{—}700 \text{ см}^{-1}$ ). Отклонение показаний прибора от истинного значения волнового числа по спектру колебалось в пределах  $0\text{—}2 \text{ см}^{-1}$ .

Коэффициент усиления регистрирующего устройства в каждом случае подбирался экспериментально с учетом характера записываемого спектра. Образцы для съемки спектров готовили, используя методику прессования в бромиде калия.

Полученные спектры гексафторосиликатов соответствуют приведенным в литературе [1, 2].

При анализе ИК спектров поглощения рассматривали в общем случае число полос поглощения, относящихся к колебаниям данного иона или молекулы, и частотный интервал их проявления. Число полос в ИК спектре поглощения определяли правилами отбора для точечной группы симметрии, которая зависит от пространственного расположения атомов в данном ионе или молекуле [3].

В соответствии с полученными экспериментальными и литературными данными в ИК спектрах поглощения исследованных кремнефторидов выше  $400 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям октаэдрического иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Частота  $\nu_3$ , соответствующая валентным колебаниям иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ , располагается вблизи  $740 \text{ см}^{-1}$ , а частота  $\nu_4$ , соответствующая деформационным колебаниям иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ , — вблизи  $490 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах кремнефторидов лития  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  и натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (рисунок) обнаружено расщепление полосы, относящейся к деформационным колебаниям иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ , на компоненты (две — для  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ , три — для  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). В спектре кремнефторида аммония отмечено расщепление полосы, относящейся к колебаниям иона аммония, на две компоненты —  $1410, 1430 \text{ см}^{-1}$ .

ИК спектры изученных гексафторосиликатов характеризуются сильной полосой поглощения в интервале частот  $740\text{—}750 \text{ см}^{-1}$ . В случае кремнефторидов лития, натрия, аммония и бария она имеет значение  $740 \text{ см}^{-1}$ , а для кремнефторидов калия, магния и кальция —  $750 \text{ см}^{-1}$ . Это различие важно при идентификации данных соединений, поскольку кремнефториды калия и натрия часто присутствуют в изучаемых объектах совместно. Кроме того, в области  $500 \text{ см}^{-1}$  в спектре кремнефторида натрия имеется набор полос  $477, 497, 523 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре кремнефторида калия — только одна очень сильная полоса  $485 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры кремнефторидов магния и кальция характеризуются тем, что широкая полоса поглощения расположена в интервале частот  $570\text{—}610 \text{ см}^{-1}$ : в спектре кремнефторида магния данная полоса имеет значение  $605 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре кремнефторида кальция —  $575 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в области деформационных колебаний воды в спектре кремнефторида магния присутствует сильная полоса  $1635 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектре кремнефторида кальция — относительно слабая полоса  $1633 \text{ см}^{-1}$ .

Рентгенограммы всех исследованных соединений записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с медным  $K_\alpha$ -излучением. Образцы для съемки спектров применяли в виде

порошка. Исследуемый образец вращался вокруг своей оси автоматически со скоростью 1 град · мин<sup>-1</sup>, скорость вращения счетчика квантов 2 град · мин<sup>-1</sup>. Запись показаний счетчика производили электронным самопишущим потенциометром типа ЭПП-09, который одновременно отмечал углы  $\theta$  на диаграммной ленте. Образец поворачивался от 10 до 70°, что вполне достаточно для фторосиликатных материалов. На основании записи ЭПП-09 были установлены значения углов  $\theta$ , соответствующие дифракционным максимумам на диаграмме, и определены их относительные величины (интенсивности отражения). Зная угол  $\theta$  по таблицам межплоскостных расстояний, было определено межплоскостное расстояние, соответствующее этому углу отражения.

Основными рентгенометрическими характеристиками индивидуальной кристаллической фазы являются межплоскостные расстояния ( $d$ ) и относительные интенсивности ( $I$ ), образующие рентгенодифракционный спектр. Величины  $d$  не зависят от условий регистрации рентгенодифракционного спектра, а значения интенсивностей  $I$  также мало зависят от длины волны излучения, на котором снят рентгенодифракционный спектр [3]. Полученные значения  $d$  исследуемых образцов полностью согласуются с соответствующими значениями  $d$  эмпирических справочных стандартов при качественном сравнении интенсивностей линий в спектрах образца и стандартов [1].

Структуры кремнефторидов, содержащие во внешней сфере небольшие по размерам катионы лития и натрия, изучены менее полно, чем структуры  $M'_2SiF_6$ , где  $M'$  — крупный одновалентный катион.

Параметры элементарных ячеек для кремнефторидов лития и натрия приведены в таблице.

Параметры элементарных ячеек гексафторосиликатов

Сингония	Параметры	Соединение				
		Li <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	BaSiF <sub>6</sub>
Гексагональная	$a$	8,22	8,86	5,67		7,19
	$c$	4,56	5,02	9,24		6,99
Кубическая	$a$			8,13	8,337	
					8,38	
					8,37	
					8,44	
Тригональная	$a$				5,76	
	$c$				4,77	

Фторосиликат лития, согласно [4], изоструктурен Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Гексафторосиликат натрия, по данным [5], кристаллизуется в гексагональной сингонии, в элементарной ячейке содержится три формульные единицы.

В структуре Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> ионы SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> представляют собой почти правильные октаэдры со средним межатомным расстоянием Si—F, равным 1,695Å. Каждый атом натрия, находящийся в октаэдрических пустотах, окружен шестью атомами фтора, лежащими на расстоянии 2,18—2,45Å.

Гексафторосиликат калия, согласно [6], изоструктурен кубической модификации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [7]. Размеры элементарной ячейки K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> приведены в таблице.

В литературе имеются также сведения о гексагональной модификации K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, полученной Госснером, Колдицем и Прайсом [1, 4].

Известно, что фторосиликат аммония существует в двух кристаллических модификациях. При температуре выше 5°C устойчива кубическая модификация, а при температуре ниже 5°C — тригональная. Кубическая модификация (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> первоначально была изучена Борзотом [8]. Она относится к структурному типу антифлюорита. Периоды элементарной ячейки, содержащей четыре формульные единицы, приведены в таблице. Положение атомов водорода в [8] определено не было.

Б. К. Вайнштейн и М. М. Стасова [9] с целью определения положения атомов водорода в кубической модификации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> предприняли повторное исследование структуры этого соединения методом электронографии. Определение положения атомов кремния, фтора и азота подтвердило результаты, полученные в [8]. Было установлено, что тетраэдрические группы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> статистически распределены между шестью равновероятными ориентациями этой группы, так что атомы водорода расположены ближе всего к четырем из 12 окружающих



группу  $\text{NH}_4^+$  атомов фтора. Такая ориентация тетраэдров в структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  объясняется [9] наличием слабых водородных связей.

Подобная структура кубической модификации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  была изучена [7] методом рентгенографии. В структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ионы  $\text{SiF}_6^{2-}$  представляют собой правильные октаэдры. Межатомные расстояния, найденные в структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , равны:

$$\begin{aligned} \text{Si}-\text{F} &= 1,688 \pm 0,003 \text{ \AA}, & \text{N}\dots\text{F} &= 2,996 \pm 0,002 \text{ \AA}, \\ \text{N}-\text{H} &= 0,985 \pm 0,007 \text{ \AA}, & \text{H}\dots\text{H} &= 0,75 \pm 0,002 \text{ \AA}, \\ \text{H}\dots\text{F} &= 2,075 \pm 0,009 \text{ \AA}, & \angle \text{N}-\text{H}\dots\text{F} &= 155 \pm 0,8^\circ. \end{aligned}$$

Гексафторосиликат бария кристаллизуется в виде гексагональных призм с ромбоэдрическими концами (деформированная структура хлористого цезия). В таблице приведены параметры элементарной ромбоэдрической ячейки  $\text{BaSiF}_6$ . Расстояние  $\text{Si}-\text{F}$  в октаэдрических ионах  $\text{SiF}_6^{2-}$  равно 1,71 Å, расстояние  $\text{Ba}-\text{F}=2,75-2,88$  Å [6].

В ромбоэдрической элементарной ячейке  $\text{MgSiF}_6$  октаэдрические ионы  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  повторяют расположение  $\text{CsCl}$ . Размеры ячейки  $\text{MgSiF}_6$ :  $b=9,56$  и  $D=9,89$  Å ( $b$  — половина большой диагонали ромбоэдра;  $D$  — пространственная диагональ).

Результаты проведенных исследований показали, что в ИК спектрах поглощения кремнефторидов щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония выше  $400 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям октаэдрического иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Частота  $\nu_3$ , соответствующая валентным колебаниям иона, располагается вблизи  $740 \text{ см}^{-1}$ , а частота  $\nu_4$ , соответствующая деформационным колебаниям, — вблизи  $490 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах всех изученных гексафторокомплексов полуширины полос поглощения, относящихся к  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , невелики. Кремнефториды лития и натрия, содержащие во внешней сфере небольшие по размерам катионы, кристаллизуются в гексагональной сингонии. Кремнефторид аммония существует в двух кристаллических модификациях — кубической и тригональной.

Гексафторосиликат калия изоструктурен кубической модификации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Кремнефторид бария кристаллизуется в виде призм с ромбоэдрическими концами (деформированная структура  $\text{CsCl}$ ). Октаэдрические ионы  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  повторяют расположение  $\text{CsCl}$ .

### Summary

IR Spectroscopy and X-ray analyses of hexafluorosilicates obtained from fluorine-containing waste products of glassware manufacture have been carried out.

### Литература

1. Давидович Р. Л., Кайдалова Т. А., Левчишина Т. Ф., Сергиенко В. И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенографических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М., 1972.
2. Зинюк Р. Ю. др. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Л., 1983.
3. Жарский И. М. и др. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии. Мн., 1996.
4. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956.
5. Zalkin A., Forrester J. D., Templeton D. H. // Acta Crystallogr. 1964. Vol. 17. P. 1408.
6. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969.
7. Schlemper E. O., Hamilton W. C., Rush J. J. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 2499.
8. Borth R. M. // J. Am. Chem. Soc. 1922. Vol. 44. P. 1066.
9. Вайнштейн Б. К., Стасова М. М. // Кристаллография. 1956. № 1. С. 311.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию  
03.03.99