

## 四塩化珪素とアンモニアとの反応に就いて<sup>1</sup>

### On the Reaction between Ammonia and Silicon Tetrachloride.

#### Crystal-Model Study of the Products of the Reaction between Ammonia and Silicon Tetrachloride<sup>1</sup>

吉田 武子 (Takeko Yoshida)

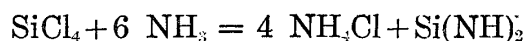
Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University  
and

井上 壽雄 (Toshio Inouye)<sup>2</sup>

#### Résumé chilt II.

The reaction products between ammonia and silicon tetrachloride were studied at room temperature.

1) By the X-ray analysis of the powder method and the microphoto-analysis, we found that one of the two reaction products is ammonium chloride, another diimino monosilan, and the reaction formula of this reaction at room temperature, as



2) The crystal from of silicon of diimino monosilan belongs to hexagonal system and the lattice constant is  $a = 6,6 \text{K.X.}$  and  $c/a = 1.0$ , On the crystal group it needs to be confirmed.

As the experimental method we applied for the determination of the crystal form was expanded by BUEGER<sup>(3)</sup> recently, so we are wishing to confirm our crystals by his simmetry theorem.

#### 緒 言

四塩化珪素とアンモニアとの反応生成物の一つは鹽化アンモニウムであるが他の一つに關しては生成温度によつてデ・イミン・モノシラン,<sup>(1)</sup> テトラ・アミノ・モノシラン,<sup>(2)</sup> デ・アミノ・イミン・モノシラン,<sup>(3)</sup> 等が別箇に報告されてゐる。然しこれ等は明かに確認されてはならず、反應生成物の決定は何れも化學量論的な立場からのみ行われており、且これら反應生成物の組成が極めてよく似ている上に、反應條件から考えて見ると生成物への吸着アンモニアが十分に脱着された試料について化學分析が行はれたかわ疑問である。なお、前記三種の物質の結晶構造はまだ決定されていないようである。

<sup>1</sup> Contributions from Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, No. 2.

<sup>2</sup> Assistant, Tokyo Institute of Technology.

筆者等は此の反応生成物が如何なる結晶系に屬するかを X 線解析より推定し、何れが最終反応生成物として適當なるかを検討した。

### 各化合物の結晶模像

上記各種のモノシラン置換体に相當する反応生成物は極めて吸濕性であり、單結晶は得がたいので單結晶光學的研究は困難であり、現在までかゝるモノシラン置換体に關する結晶光學的記述も行われておらぬようである。

本報ではこれ等置換体に適當な結晶模像をあたえ、實驗結果と對照して結晶構造を判定し、化合物を推定することとした。

1. デ・イミン・モノシラン,  $\text{Si}(\text{NH})_2$  イミノ基は isosterism の現象が最も顯著な水素化合物であるから、デ・イミン・モノシランは (NH) 基を O で置換した無水珪酸と物理的性質が似ており、更に  $\text{AX}_2$  化合物の結晶構造で A が珪素である場合、無水珪酸の結晶構造を基礎とすることは妥當であるとしてよい。そこでデ・イミン・モノシラン結晶は無水珪酸の各種結晶構造と同様か、又はその誘導結晶構造と考へた。無水珪酸の各種構造を分類すれば基礎構造は第一表の如くに示される。表に於て各結晶型の面間隔の概算値は  $\text{Si}(\text{NH})_2$  の正四面体配位で  $\text{Si}-\text{NH}$  間距離を  $3.21\text{\AA}$  と評價したものである。

第 1 表

化學式	結晶型	空間群	Z	$a_0, \text{\AA}$	$b_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$
$\text{Si}(\text{NH})_2$	$\alpha$ -石英型	$D_3^4 ({}^0D_3^6) - C3_121$	3	6.3	/	6.9
	$\beta$ -石英型	$D_6^5 ({}^0D_6^4) - C6_422$	3	6.2	/	6.7
	$\beta$ -トリデマイト型	$D_{3h}^4 - C6/mmc$	4	6.5	/	10.4
	$\alpha$ -クリストバライト型	$D_2^4 - P2_12_12_1$	8	8.1	8.1	8.1
	$\alpha$ -トリデマイト型	$D_{2h}^{13} - Pmmn$	-	-	-	-
$\text{Si}(\text{NH}_2)_4$	稠密六方型	$D_{6h}^4 - C6/mmc$	2	4.3	/	6.3
$\text{Si}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$	尿素型	$D_{2d}^3 - P4_21m$	4	9.6	/	6.3
	硫尿素型	$D_{2h}^{16} - Pnma$	4	6.2	-	8.6

2. テトラ・アミン・モノシラン,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  零度以下における反応生成物はテトラ・アミン・モノシランの固態であるとの報告がある。然しかゝる温度においてか様な分子性結晶の存在は疑わしい。もしも固態アミン・モノシランが存在すると假定する時、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  の正四面体を便宜上、球状作用圏を持つものとして考へて、供試試料の消光を考慮すれば、この固態は六方型最密充填型であろうと思われる。今  $\text{Si}-\text{NH}_2$  の原子間距離を  $2.17\text{\AA}$  と評價すればこの構造の面間隔は上表に示す如くである。

3. デ・アミン・イミン・モノシラン,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2(\text{NH})$  このものは  $-50^\circ\text{C}$  附近の反応生成物で、室温では直ちにデ・イミン・モノシランに変化すると報告されている。又零度までは安定であると述べている人もある。<sup>(4)</sup> 今もし、固態デ・アミン・イミン・モノシラン

が存在するものとすれば、その結晶型が最もよく類似すると思われるグアニジン、C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH) はまだ結晶構造は確定されていないのでこの基礎構造として考えられるのは尿素型であろう。但し、現在における分子性結晶構造と構成原子とに関する知見よりすればこれ等の間の規則性は一般に誘導されていないのでかゝる推測の可能性は確かな基礎を持つものとは言えない。計算にあたって Si—NH の距離を 1.77 Å, Si—NH<sub>2</sub> の距離を 1.77 Å と評価し、分子結晶内の各分子の相対的位置は尿素と同じように想定した。

第 2 表

α-石英型		β-石英型		β-トリテ マイト型		α-クリス トバライ型		最密填充 六方型		尿 素 型	
面指数	格子面 間 隔	面指数	格子面 間 隔	面指数	格子面 間 隔	面指数	格子面 間 隔	面指数	格子面 間 隔	面指数	格子面 間 隔
110	2.52	110	5.43	100	5.70	110	5.74	100	3.77	110	6.78
101	4.32	101	4.25	002	5.20	111	4.68	002	3.50	101	5.25
110	3.15	002	3.41	101	4.99	200	4.05	101	3.32	200	4.80
102	2.93	110	3.10	102	3.84	210	3.43	102	2.56	111	4.60
111	2.86	102	2.88	120	3.25	211	3.30	120	2.15	210	4.29
200	2.73	111	2.82	121	3.10	220	2.86	121	2.05	210	4.29
201	2.54	200	2.69	103	2.95	221	2.70	103	1.98	211	3.54
112	2.33	201	2.50	200	2.81	310	2.56	200	1.86	220	3.38
003	2.30	112	2.29	112	2.74	311	2.44	112	1.83	002	3.14
202	2.21	202	2.17	201	2.72	222	2.34	201	1.80	310	3.03
103	2.12	130	2.09	202	2.47	320	2.24	202	1.64	102	2.98
210	2.06	210	2.02	213	2.36						
113	1.85	113	1.82	104	2.35						
300	1.81	330	1.78	203	2.18						
203	1.76	(203)		210	2.12						
301	1.75	(301)	1.72	211	2.08						
104	1.65	004*	1.67	114	2.02						
302	1.60	104	1.62	212	1.96						
220	1.57	302	1.58	300	1.86						
213		220	1.55								
(221)	1.53	213	1.51								
114	1.51	221	1.50								
311	1.74	114	1.48								

面間隔の単位は Å で小数 2 桁目は誤差範囲に入る

### 實 験 と 結 果

この反応生成物には単結晶光學的研究法を用いにくいので、X 線的研究は粉末結晶法のみ限定され、なお面間隔観測値の精度は伊藤貞市氏の方法を適用できないので結晶構造の確定には至らなかつた。

1 試料の調製 四塩化珪素蒸気とアンモニアガスとを 0°C において氣相反應を行わせしめ、生じた白色固体を 1 氣壓のアンモニア氣相中に封入した容器中に常溫において長時間保つた。この際分解はほとんど無いと判定された。液体アンモニア處理材料としたものは上記の試料をよく乾燥したアンモニアで洗滌したもので、鹽化アンモニウムは除去されている。乾燥アンモニアは市販の液体アンモニアを氣化し再度液化せしめて徐々に氣化せ

しめ  $\text{CaO}$ , 及び  $\text{P}_2\text{O}_5$  中を通過せしめ, 金属ナトリウムと24時間接触せしめ再度液化したものを使用した。

**2 顕微光學的實驗結果** 液体アンモニア處理前の反應生成物は2種類の結晶より成り,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と推定されるものは光學的 isotropic で, 鹽化アンモニウムと同じ觀察がなされた。他の一つの結晶は prismatic なもので長さは 0.01 m.m. 乃至 0.1 m.m. 程度で幅は長さの  $1/10$  位である。結晶の良好なものが得られないのでコノスコープによる觀察は出来なかつた。消光位の測定でどの邊に關しても斜消光は認められず直消光であつた。従つて結晶型は六方, 正方, 斜方晶系のいずれかに屬する。

**3 X線解析結果** 試料を錯酸纖維素又は硬質硝子製の毛管中に入れ粉末結晶法で解析した。標準物質として食鹽を同時に封入した。對陰極は銅を用い  $K_\beta$  は濾過しない。印荷電壓は 35~42 K.V.P. で電流は 9~16mA. 開放型熱電子管で露出時間は 7~10 時間である。液体アンモニア處理前の試料, 及び處理後の試料, 鹽化アンモン, 無水珪酸, 錯酸纖維素等の各試料について廻折像を得た。

第 3 表

Relative intensity	Planer spacing (Å)
m	3.30
	2.89
S.S	2.76 $\text{NH}_4\text{Cl}$
	2.67
	2.38
	2.15
	2.03
S.S	1.94 $\text{NH}_4\text{Cl}$
	1.85
	1.79
	1.71
	1.65
S.S	1.85 $\text{NH}_4\text{Cl}$
	1.52
	1.64
	1.43
	1.41
m	1.36 $\text{NH}_4\text{Cl}$
	1.33
m	1.29 $\text{NH}_4\text{Cl}$
	1.25
f	1.23 $\text{NH}_4\text{Cl}$
	1.21
	1.17
	1.13
	1.11
	1.09 $\text{NH}_4\text{Cl}$

第 4 表

Relative intensity	Planer spacing (Å)
S	3.31
S.S	2.96
	2.85
S.S	2.64
f.f	2.37
f.m	2.24
m	2.15
m	2.06
m	1.94
f	1.86
f	1.81
f.f	1.77
f.f	1.68
f	1.62
f.f	1.56
f.f	1.52
f.f	1.46
f.f	1.42
m	1.38
m	1.30

解析結果は第三表と第四表に示した数値は錯酸繊維素等容器のみの空試験の数値が除去されてある。

### 実験結果の考察

1 鹽化アンモニウム生成の判定 反應生成物の一つは次表の如く  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の格子面間隔及び相對強度についてよい一致を見出す。筆者等はこの結果を顯微光學的觀察から四鹽

第 5 表

Indices	Planer spacing		AX <sub>2</sub> -type			AX <sub>3</sub> -type		
	cal. (Å)	obs. (Å)	D <sub>6</sub> <sup>5</sup> (D <sub>6</sub> <sup>4</sup> )	D <sub>4h</sub> <sup>6</sup>	D <sub>3</sub> <sup>4</sup> (D <sub>3</sub> <sup>6</sup> )	D <sub>3d</sub> <sup>5</sup>	C <sub>3i</sub> <sup>2</sup>	D <sub>6h</sub> <sup>3</sup>
001	6.66	/	disapp		disapp			
(100) (110)	5.75	/		disapp				
101	4.35	/						
(002) (110) (210)	3.33	3.33	disapp (002)	disapp (110)	disapp (002)			
111	2.97	2.98		disapp			disapp	
(200) (102) (220)	2.88	2.86		disapp (102)			disapp (220) (D <sub>6h</sub> <sup>3</sup> )	
201	2.64	2.64		disapp				
112	2.37	2.36						
003	2.21	2.21					disapp	
(103) (211)	2.16	2.15					disapp (211)	disapp (211)
(202) (210)	2.07	2.07						
300	1.92	1.93						
113	1.84	1.837		disapp				
212	1.82							
203	1.76	1.77		disapp				
(220) (004) (302)	1.66	1.67		disapp (302)				
221	1.61	1.62		disapp			disapp	
310	1.60							
(104) (213) (311)	1.55	1.56		disapp (104)			disapp (213)	disapp (213)
(114) (222)	1.49	1.49					disapp	
303	1.45							
(204) (400) (312)	1.44	1.44					disapp (312)	disapp (312)

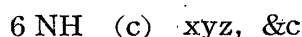
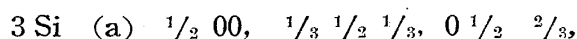
化珪素とアンモニアとの反應生成物はアンモニアの單なる添加物ではないことの直接の證明を得たのであり、且つ  $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  が液体アンモニアによる洗滌のため始めて  $\text{Si}(\text{NH})_2$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  とに變化するのではない事を明らかに知つた。

2. 鹽化アンモニウム以外の反應生成物が六方晶系である判定 第三表及び第四表に示した面間隔の値及び分布は第一表の石英型結晶模型より概算した値及び分布に類似している。今これ等の面間隔に面指數として次の値を入れ Hull の圖表から單一六方格子上で軸比を求めると、軸比 1.0 附近で極めてよく合致する。しかし、正方晶系の Hull のする圖表ではかかる合致は全く見られない。これによつて珪素の結晶内の配列は六方晶系に屬ものと判定する。(第五表参照)

3. デ・イミン・モノシランの  $\text{Si}(\text{NH})_2$  推定 珪素は四價共有結合型元素で、大抵の場合、正四面体型配置をとる。それ故  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2(\text{NH})$  の如き珪素の正三角形型原子價配列を基として分子性結晶を組み立てることは殆んど可能性がない。但し、分子性結晶以外の組み立て方としてはメタ珪酸鹽型又は  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2(\text{NH})$  に  $\text{NH}_3$  を添加した化合物が考えられるが、この試料は前者による纖維性並びに後者の構造の與える軸比の點でこの考え方は容認できない。これ等の事は反應終生物が  $\text{Si}(\text{NH})_2$  又はその  $\text{NH}_3$  添加体であろうと考える方がより適當な事が判る。第五表は六方晶系として  $a_0=6.6\text{k.X. } c/a=1.0$  とした場合の各面指數と面間隔並びに實測値を示す。これ等計算値と實測値とは極めてよく一致している。次に  $\text{AX}_2$  型の各空間群で消滅を考慮すれば  $\alpha$ -石英類似構造の  $D_3^4(D_3^6)$  又は  $\beta$ -石英類似構造の  $D_6^4(D_6^5)$  が實測構造に適してゐる。なお記すべき事は、液態アンモニア處理前と後との試料について廻折圖形に變化がないから結晶中の  $\text{Si}-\text{Cl}$  結合は考えられないという事である。

デ・イミン・モノシランの結晶構造。結晶構造を  $D_3^4(D_3^6)$  又は  $D_6^4(D_6^5)$  の空間群に屬するものとして、點位のパラメーターは  $\alpha$ -石英又は  $\beta$ -石英の値を踏襲すれば、

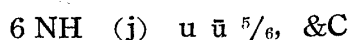
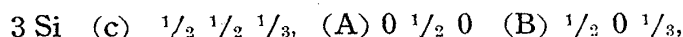
$D_3^4$  では



パラメーター  $x=0.5 \quad y=0.3 \quad z=0.12$

これより  $\text{Si}-\text{NH}$  の原子間距離は  $1.96 \text{ \AA}$  又は  $2.11 \text{ \AA}$  を得る。

$D_6^4$  では



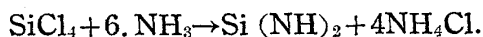
パラメーター  $u=0.197$

これより  $\text{Si}-\text{NH}$  の原子間距離は  $2.11 \text{ \AA}$  を得る。この原子間距離は先きに  $\text{Si}-\text{NH}_2$  の距離として評價した單なる各原子半径の加算値  $2.17 \text{ \AA}$  に近い、構造振幅として極くあらく見積つて次式から求めれば第六表となる。

$$\left| F_{Si} \right|^2 = \left| \sum_{Si} f_{Si} \cos 2\pi (\varphi_h \vartheta_{Si}) \right|^2 + \left| \sum_{Si} f_{Si} \sin 2\pi (\varphi_h \vartheta_{Si}) \right|^2 \quad (\varphi_h, \vartheta_{Si} \text{ は各結晶面と距離の函數})$$

## 結 論

以上の實驗と考察とから、筆者等はこの反應は常溫附近にては次式で示される様に進行すると思ふのがもつともらしいと考えている。



第 6 表

Indices	Relative intensity (obs.)	D <sub>6</sub> <sup>4</sup> (D <sub>6</sub> <sup>5</sup> )  f <sub>si</sub>   <sup>2</sup> cal.	D <sub>3</sub> <sup>4</sup> (D <sub>3</sub> <sup>5</sup> )  f <sub>si</sub>   <sup>2</sup> cal.
(110) (002) 210	s	250	133
111	s	125	44
(102) (220) 200	s. s	876	1042
201	f. f	0	3.3
112	m	122	0.8
003	f. f	0	262
(202) (210)	f. f	29	29
(103) (211)	m	14	102
300	m	28	28
113		28	28
212	m f	112	90
203	f	237	237
(004) (220) (302)	m	174	110
221	disapp	0	0.01
310	disapp	25	25
(104) (213) 311	f	216	5
(222) (114)	f	93	35
303	f. f	/	/
(400) (312) 204	f. f	157	460

そして、デ・イミノ・モノシラン結晶中における珪素は六方晶系で格子常数は  $a=6.6$  k.X,  $c/a=1.0$  となり、空間群の決定に就いては、なお後の研究が必要である。<sup>(5)</sup>

本実験の一部は文部省科学研究費によつて行われた。なお、本報告は昭和二十四年四月の日本化学會第二年會で発表したものの一部である。

## 文 献

- 1) Lengfeld: Am. Chem. Journ., **21** (1899), 315
- 2) Vigouroux, Hugot: Compt. rend., **136** (1903), 1670
- 3) Stock, Zeidler: Ber. Chem., **56** (1923), 986
- 4) 佐藤俊一; 理研彙報 **16** (1936), 409
- 5) Buerger: J. Chem. Phys., **15** (1947), 1