

SiCl_x
 $x = 1, 2, 3$

1947

5778

I(SiCl₄, SiCl₂)

Vonght R.H.

Phys. Rev., 1947, 71, 93-101

Molecular . . .

J

Виланд К. Хейзе.

1951

SiCl
 SiCl_2

Wieland K., Heise H.

Angew. Chem., 1951, 63,
N^o 17-18, 438

Спектры поглощения SiCl_2
и SiCl при термич. равнове-
сии (предварит. доклада)

Рохов, Дудренко

1952

SiCl_2

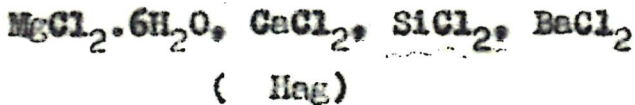
Rochov E G, Didtschenko B.

JALB, 1952, 74, N21, 5545

Известные хлориды кремния
(показано существование
соед. SiCl_2)

1952

5774



Samoilov O.Y.
Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim.
Nauk, 1952, 627-31

Coördination numbers...

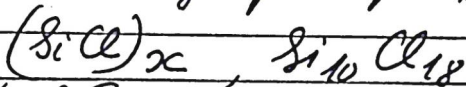
Шварц, Костер

1952

Schwarz R. Köster H.

Z. an. Chem., 1952, 270, 2-15

IVIII О кольчатых хлоридах кремния



(подобно хлору ортогалому
углероду $(\text{C}_2\text{H}_2)_x$)

$(\text{SiCl})_x$
хлориды
кремния

1952

5775

BaCl_2 , SiCl_2 , CaCl_2 (Hag)

BaO_2 , SiO_2 , CaO_2 (Hag, Hf)

Vedeneev A.V., Kazarnovskaja L.I.,
Kazarnovskii I.A.

Zhur.Fiz.Khim., 1952, 26, 1803-13

Heats of formation of ...

M

②

Нурев.

1953

SiCl₂

Nirx Y.

Diss. Tech. H. Stuttgart, 1953, V 143,

Dr.-sch. Nationalbibliogr. 1956,

B, № 15, 1082.

Δ Нобр.
Энтропия

О изобразительном гравировании
кремния. Определе-
ние стандартных тем-
ператур образования и
энтропии.

x-56-20-64448A.

SiCl_2

Меллер | 360 - 3785 - 15 | 1953
Schäfer H., Niere J.

SiCl_4

Z. anorg. Chem., 1953, 274, №4-5, 250

О равновесии $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$
и термодинамических свойствах
переходного SiCl_2 .

ДМФ =
= 29,5 мм

Системные данные надпо-
лож облучения ДР от линейного
хорошо выполненного кварцевого
аппарата с Si и SiCl_4 , 200 граммовое
напряжение ● SiCl_2 . Реакция начи-
нается при 800-850° | РМХ - 1955 - 36850

При 1300° равновесие устанавливается на 2SiCl_2 равновесие
 составов. Измерения Хьюз. Ускоренный вакуумный
 при 1227 и 1267° и при равновесии $\text{P}(\text{SiCl}_4)$, состав
 равновесия, но измерения Хьюз имели ту же ошибку при равновесии
 между DP^2 и $\text{P}(\text{SiCl}_4)$, как это видно из приложенных
 $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2\text{SiCl}_2$ $K = \frac{\text{P}(\text{SiCl}_4)}{\text{P}(\text{SiCl}_2)^2} = \frac{4\text{DP}^2}{\text{P}(\text{SiCl}_4)}$ При равновесии
 (или, SiCl , SiCl_2), следовательно, он должен измеряться
 равновесием с $\text{P}(\text{SiCl}_4)$ при DP^4 и $\text{DP}^{4/3}$, равновесие.
 В интервале $1125-1300^\circ$ измерено $\log K = 11,962 - 16,427 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{T}$
 отсюда при 1500° при равновесии $2\text{SiCl}_2(\text{ж}) = \text{Si}(\text{т}) + \text{SiCl}_4(\text{ж})$
 $Q_{1500} = 75,2 \pm 1,4 \text{ ккал}$ и $\Delta S_{298} = 46,1 \pm 0,9$. Следовательно, измере-
 ния при 298° : $Q_{298} = 83,2 \text{ ккал}$ и $\Delta S_{298} = 58,5$. $\Delta H_f \text{SiCl}_2 =$
 $= 29,5 \text{ ккал}$; $\Delta S_{298} = 71,7$. Спектроскопические (Wielan-
 weise, Z. angew. Ch. 1951, 63, 45) — обнаружено SiCl_2 в равновесии
 SiCl_4 (без Si) при 900° , но не видно никаких признаков
 равновесия

11-9775-обед

П.Ф.)
Антоним, Сергеев В.В. / 1954.

SiCl_2

ИСТ.Х. 1954, 27, №7,
784-788.

Субжареное кремний.

Через элементарной Si пропускался Cl_2 при разных T -рах; до $t \leq 1000^\circ\text{C}$ получается SiCl_4 , выше 1000°C образуется Cl и Si уменьшается, что указывает на р-цию между SiCl_4 и Si .

сбаву
X-55-7-11459

При 1400°C отношение $\text{Cl}:\text{Si}$ составляет 2,1, что указывает на образование SiCl_2 . Рассчитав K_p реакции

$$K_p = \frac{[\text{SiCl}_2]^2}{\text{SiCl}_4}$$

$T^{\circ}\text{K}$	K_p	$\lg K_p$
1273	0,0257	-3,214
1373	0,1428	-1,724
1473	0,695	-0,523
1573	4,72	+0,590
1673	18	+1,256

(K_p рассчитано Виллс, модифицируя данные исследований - Brewer, Seaton, Ann. Rev., 1956, 266)

Длинные не вычисляются

5966 un

1954

SiCl(2)

Schäfer H.,

Silicium, Schwefel, Phosphate, Collog.

Sek. Anorg. Chem. Intern. Union

Reine u. Angew. Chem. Münster,

1954, 24-8.

Auf

S

Cp

Nuzum zavozhnye sovremennye
ustroystva i spr. dlya izucheniya tekhnologiy.Dey SiCl(2) vovlecheniya tekhnologiy
nauk i tekhnologii:

C. d., 1957, 126289h.

$$\text{SiCl}_2 \text{ } \bar{M}_n = 41 \pm 12 \text{ u/mol} ; S = 55 \pm 1,5 \text{ u},$$

$$C_p = 8,91 - 0,55 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$$

установлено, что образующийся комплекс
полимеризуется Si.

Дан SiCl₂ является полимером [Shäfer H., Nicol J.,
Z. an. Ch., 1953, 224, 250] SiCl₄ + Si = 2SiCl₂ полимеризуется

$$\bar{M}_n = 29,8 \text{ u/mol} \text{ и } S_{200} = 71,1 \text{ u}$$

Sch. и Nicol. получили

$$\frac{P_{\text{SiCl}_2}^2}{P_{\text{SiCl}_4}} = 12,962 - \frac{16472}{T} \quad (\text{u})$$

1954

Шерер ~~Мартин~~
Schäfer H.

SiCl_2

Angew. Chem.,
1954, 66, №22, 713

равновесие

Низшие галогениды кремния
при высоких T-рах
 $\text{SiCl}_2 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}$

Перевод англ. яз.
Тетр. №6, стр. 4 (Германия)

При $1100-1200^{\circ}\text{C}$ из $\text{SiCl}_2 + \text{Si}$ получают SiCl_2
(мономер), который также можно установить
спектроскопическим путем. Другие хлориды
кремния (SiCl , SiCl_3) не могут установиться.
При быстром охлаждении газав, сод. SiCl_2 и SiCl_3 ,
получаемых смесью высших Si-хлоридов
с разными степенями окисления, при медлен
ном охлаждении SiCl_2 диспропорционирует
на Si и SiCl_4 . Этим методом можно
приготовить очень чистый Si из SiH_2Cl_2 или Si .

1955

5773

SiCl₂ (Hf, S)

Nicke J.

Diss.Tech.H., Stuttgart, 1953, V,
143, Dtsch.Nationalbibliogr., 1955,
B, N 15, 1082

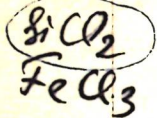
Über die ...

M

Медер, Шкоб, Эмцель | 1956

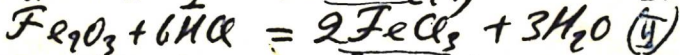
Schäfer H. и др.

Z. anorg. Chem, 1956, 286, 27



равновесия
P(am),

Термические равновесия I:



II: Авторы исследования перенос
Si в токе SiCl_4 из области с 1273°K
в область 1073°K. Пользуясь
данными приведенными работы (Медер,

Мини (7. анал. хим.) 1953, 274, 250), автор
 расчетам перенос кремния в этих
 условиях и провести сравнение с
 экспериментальными данными, в зависимости
 от ^{концентрации} ~~температуры~~ тока SiSe_2

N SiSe_2 , моль $\cdot 10^6$	4	5	15	48	50
Переход Si из {	расчитано 40	37	22	14	13
	определено 26(?)	32	18	17	17

хорошее совпадение, кроме
 первой цифры.

Экспериментальные данные по равновесию,
нет!

Мельников А. И.

1957

SiCl_2
 GeCl_2

ЖХХ, 1957, 2, №, 233

Восстановление SiCl_4 и GeCl_4
и образование кристаллич.
пленок

SiCl_2
(CS_2 , oil)

Wieland K.

1958

Rev. Inst. franç. pétrole, 13, 14, 635

Предполагаемое вещество
гидрокарбонид натрия

Предполагаемое вещество $\text{SiCl}_4 + \text{Si}$
 $\rightarrow 2\text{SiCl}_2$; $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$;
 $\text{AlCl}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{AlCl}$; $\text{CS}_2 \rightarrow \text{C} + \text{S}_2$ и т.д.

сброс
кислот.
перенос
на

$(\text{SiCl})_n$

1963

10 В14. О получении $(\text{SiCl})_n$ и нового метоксиполи-
силана $(\text{SiOCH}_3)_n$. Hengge E., Scheffler G. Zur
Darstellung von $(\text{SiCl})_n$ und einem neuen Methoxypoly-
silan $(\text{SiOCH}_3)_n$. «Naturwissenschaften», 1963, 50, № 13,
474 (нем.)

$(\text{SiCl})_n$ (I) получен взаимодействием CaSi_2 с JCl по
р-циям $\text{CaSi}_2 + 4 \text{JCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{I} + 2 \text{J}_2$ (в CCl_4) и $\text{CaSi}_2 +$
 $+ 6 \text{JCl} \rightarrow \text{Ca}(\text{JCl}_2)_2 + 2 \text{I} + 2 \text{J}_2$ (в расплавленном JCl).
I — желтый порошок, дымит на воздухе, с водой обра-
зует HCl , в щел. среде разлагается с выделением H_2 .
I реагирует с абс. CH_3OH с образованием метоксиполи-
силана $\text{Si}(\text{OCH}_3)_{0,8} \text{Cl}_{0,2}$ — красно-коричневого порошка,
устойчивого на воздухе и в воде, быстро разлагающегося
в щел. среде.

Т. Ермакова

X. 1964. 10

SiCl₄

87-IV-9686

1963

14

Reduction of silicon tetrachloride by zinc metal. I. Equilibrium measurements in the system silicon tetrachloride-silicon. Toshio Ishino and Akira Matsumoto. *Technol. Rept. Osaka Univ.* 13(563-589), 487-93(1963). The gas phase equil. in SiCl₄-Si was studied at 1300°C. Disproportionation of Si occurred above 1100° and could be described by $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$. The equil. const. for the reaction was given by $\log K = (-16.21/T \times 10^3) + 10.72$ and the reaction enthalpy by $\Delta H_{1500^\circ\text{K.}} = 74.2 \pm 0.5 \text{ kcal.}$

B. B. Lane

C. A. 1964 67 IV 9686 6449 a

SiCl₂

Kp
ΔH_r

20 Б384. Восстановление тетрахлорида кремния металлическим цинком. Часть I. Исследование равновесия в системе SiCl₄—Si. Ishino Toshio, Matsumoto Akira. Reduction of silicontetrachloride by zinc metal. Part I. Equilibrium measurements in the system silicon-tetrachloride—silicon. «Technol. Repts Osaka Univ.», 1963, 13, Oct., 487—493 (англ.)

Изучено при 1300° С равновесие в газовой фазе системы SiCl₄—Si. Общее давление реакционной смеси в зависимости от т-ры измеряли статич. методом. Выше 1100° С наблюдалось диспропорционирование Si по р-ции Si + SiCl₄ = 2SiCl₂. константа равновесия которой lg K = —16210/T + 10,72 и энтальпия ΔH_{1500° К} = 74,2 ± 0,5 ккал.

Резюме авторов

х. 1964. 20

1963
1996-11-11
Б99-11-69

M-375

SiCl_4 ; SiCl_3

(ΔH_f , Do)

1964

Beezer A.E., Mortimer C.T.
J.Chem.Soc., 1964, Aug., 2727-2730

Heats formation and bond energies...

M β

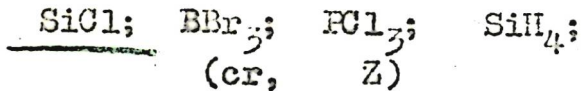
F orig.

PX, 1965, 17 399

~~4011~~

6 13

1964



Тихонов Ю.Н., Панкратов В.В.
Изв. высш. учебн. заведений. Цветн.
металлургия, 1964 г., № 5, 95-99

Термодинамика химических реакций в
процессе осаждения и легирования...

Ж, М

РХ, 1965, 14 598



Е orig. *анг*
сг

ЕСТЬ ОРИГИН.

134 - M808 - 14

1965

SiCl₂

Kp
ΔH_f

2 Б503. Диспропорционирование между кремнием и четыреххлористым кремнием. Исино Тосио, Мадзумото Акира. «Kogē kagaku dzasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1965, 68, № 2, 262—265, A13, (японск.; рез. англ.)

Равновесие в газовой фазе системы SiCl₄—Si изучено при т-рах от комнатной до 1300°. Статич. методом измерено общее давление реакционной смеси в зависимости от т-ры с точностью ±0,2 мм рт. ст. Чистота порошка Si 99,999%, SiCl₄—чистый дистиллированный. Реакционную трубку нагревали с постоянной скоростью 3 град/мин до т-ры 1300° и охлаждали с той же скоростью. При этом измеряли изменения давления в зависимости от т-ры. Диспропорционирование $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$ (1) протекает при т-рах >1100°. Константа равновесия р-ции (1) $\lg k = -16,21 \cdot 10^3/T + 10,72$, энтальпия р-ции (1) $\Delta H_{1500^\circ \text{K}} = 74,2 \pm 0,5$ ккал. Резюме авторов

(См. также SiCl₄) I

x. 1966. 2



SiCl₂

ВФ - М 877-IV

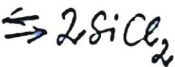
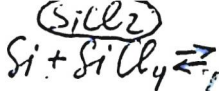
1965

9 Б596. Термодинамическое исследование реакции $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$. Чеченцев В. Н., Фирсанова Л. А., Федорчук О. К. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1965, № 4, 97—102

термоди
намика

Экспериментально получена зависимость константы равновесия р-ции $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$ от т-ры. Величина изобарно-изотермного потенциала р-ции. (ΔZ^0) изменяется линейно от +6790 кал/моль SiCl_4 при 1200° до -1395 кал/моль SiCl_4 при 1300°. Найдена т-ра начала р-ции, равная 1283°. Исследована кинетика процесса образования SiCl_2 . Р-ция образования SiCl_2 протекает более энергично при увеличении т-ры. Рассчитана величина теплового эффекта р-ции в интервале т-р 1200—1300°. Ее величина равна 127 000 кал/моль. Установлено, что р-ция лежит в области хим. кинетики. Резюме авторов

X. 1966. P



ΔH

BD-M877-IV

1965

Thermodynamics of the reaction $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$. V. N. Chechentsev, L. A. Firsanova, and O. K. Fedorchuk (Steel and Alloys Inst., Moscow). *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met.* 8(4), 97-102(1965)(Russ). The free energy change of this reaction (ΔF°) is linear between 1200° and 1300°; the values of ΔF° at these temps. are + 6790 and - 1395 cal./mole, resp. The reaction $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$ starts at 1283° and proceeds more energetically with rise in temp. The ΔH at 1200-1300° is 127,000 cal./mole. Evan N. Davidenko

C.A. 1966. 64. 6

7434 ± c

$(SiCl_2)_x$

Получение
св-ва

5 В18. Получение и свойства дихлорида кремния
($SiCl_2$)_x; Schenk Peter W., Bloching Hel-
muth. Darstellung und Eigenschaften des Siliciumdichlo-
rids ($SiCl_2$)_x. «Z. anorgan. und allgem. Chem.» 1965, 334,
№ 1-2, 57—65 (нем.; рез. англ.)

ВФ-М786-IV

Изучено взаимодействие Si с газ. $SiCl_4$ (I) в вакууме
при 700—1200°. Показано, что при т-рах выше 800°
образуется $[SiCl_2]_x$ (II), где $x=12$. (900°; мол. в. 1242),
14 (1000; 1373—1417), 15 (1100; 1482—1553) и 16 (1200;
1584), обладающие циклич. строением II — вязкие чув-
ствительные к воздуху, в-ва, р-римые в большинстве орг.
р-рителей. Выше 150° II воспламеняются на воздухе, при
200° в вакууме разлагаются с образованием I, Si_2Cl_6
(III) и др. II очень сильные восстановители: напр.,
р-ры II в бзл. восстанавливают $AgNO_3$ до металлич.
Ag. Соединение PCl_5 хлорирует II в р-ре CCl_4 до I при
кипячении, а Cl_2 переводит II даже на холоду в I, III
и др. При нагревании II в Br_2 в мол. отношении 1:1

РЖХ, 1966,

(+1)



при 150° в течение 20 час. получают бесцветный жидк. SiCl_3Br (т. кип. $80-2^{\circ}$; мол. в. 214,5—219,7), жидк. SiCl_2Br_2 (IV) ($104-6^{\circ}$; 258,8—266,6) и белый кристаллич. $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ (V) (т. пл. 58° , 341,6—357,8). Кипячением II в р-ре CCl_4 с Br_2 (мол. отношение II : $\text{Br}_2 = 1 : 0,2$) в течение 24 час. получают промежуточный продукт, после дистилляции к-рого в вакууме при 200° получают остаток коричневого цвета, имеющий состав $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{Br}_2$. Из дистиллята путем фракционной перегонки при 760° получают $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{Br}_2$ (т. кип. 225° ; мол. в. 434), а также III, IV, V, SiBr_4 , Si_3Cl_8 . Из остатка после фракционной перегонки при -15° выпадают белые кристаллы $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}\text{Br}_2$ (мол. вес, определенный криоскопически в бзл., равен 646). Нагреванием II с J_2 и порошком Cu в запаянной трубке в течение 24 час. при 200° с последующей фракционной перегонкой образующегося промежуточного продукта получают SiCl_3J (т. кип. $110-4^{\circ}$), SiCl_2J_2 ($170-3^{\circ}$) и SiClJ_3 ($230-5^{\circ}$), а также белый кристаллич. $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{J}_4$.

В. Бердников

1965

[SiCl₂]

x

5 В17. О дихлориде кремния [SiCl₂]_x. Schmeisser Martin, Voss Peter. Über das Siliciumdichlorid [SiCl₂]_x. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1965, 334, № 1-2, 50—56 (нем.; рез. англ.)

Взаимодействием газ. SiCl₄ с Si при 1250° в вакууме получают стеклообразный [SiCl₂]_x (I), а также субхлориды Si₂Cl₆ (II), Si₃Cl₈ (III), Si₄Cl₁₀ (IV), Si₅Cl₁₂ (V) и Si₆Cl₁₄ (VI). I — в-во железно-желтого цвета с мол. в. 1600—1700. I хорошо р-рим в обычных орг. р-рителях, устойчив в воздухе при ~20°, но сильно гидролизован в H₂O. При нагревании I в вакууме до 400° в течение 7 час. получены II, III, IV, V, VI, а также [SiCl_n], где $n < 2$. Изучено взаимодействие Cl₂ с I. Смесь газ. Cl₂ и N₂ (1:1) пропускали над I сначала при 0°, а затем медленно увеличивали т-ру до 60° и продолжали пропускать Cl₂ в течение 3 дней. Показано, что при этом образуются II, III, IV, V.

В. Бердников

Получение

РЖХ, 1966,

SiCl₄, SiCl₂ | BP-M1576-IV | 1966

SiCl

Niederkorn J.,
Wohl A.

(K_p)

Rev. Roumaine Chim.,
1966, 11(1), 85-101

SiCl₂ [130 - M1836 - IV] 1966
D14 B717. К термохимии галогенсиланов. IV. Экспериментальное исследование равновесия реакции SiCl_4 (газ) + Si (тв.) = 2SiCl_2 (газ) методом потока. Teichmann R., Woll E. Zur Thermochemie der Halogensilane. IV. Experimentelle Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes SiCl_4 (g) + Si (f) = 2SiCl_2 (g) nach der Strömungsmethode. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1966, 347, № 3-4, 145—155 (нем.; рез. англ.)

ΔH₂
Методом потока в интервале 950—1300° исследовалось равновесие SiCl_4 (газ) + Si (тв.) = 2SiCl_2 (газ). В качестве газа-носителя использовался аргон. Т-рная зависимость $\lg K_p$ (мм) = $(13,27 \pm 0,14) - (16,770 \pm 200)$. Откуда $\Delta H^\circ_{1400} = 76\,700 \pm 1100$ кал/моль и $\Delta S^\circ_{1400} = 47,5 \pm 0,8$ энтр. ед.; для SiCl_2 ΔH° (обр. 298) = 38,3 ккал/моль, $S^\circ_{298} = 69,3$ энтр. ед. ч. III. см. пред. реф. Р. Д. Шапозалова

2. 1967. 14

1966

SiCl₂ΔH_f

41212b Thermochemistry of silane halogens. IV. Experimental study of the equilibrium reaction $\text{SiCl}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 2\text{SiCl}_2(\text{g})$ by the flow method. R. Teichmann and E. Wolf (Deut. Akad. Wiss., Berlin). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347(3-4), 145-55 (1966)(Ger); cf. preceding abstr. The reaction equil. was studied at 950-1300° C. using an Ar carrier gas. The $\log K_p$ (torr) = $13.27 - 16,770/T(^{\circ}\text{K})$. Other thermodynamic consts. are: $\Delta H^{\circ}_{1400^{\circ}\text{K}} = 76.7 \pm 1.1$ kcal./mole, $\Delta S^{\circ}_{1400^{\circ}\text{K}} = 47.5 \pm 0.8$ cal./mole-degree, $\Delta H^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} = 82.5$ kcal./mole; $\Delta S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} = 55.0$ cal./mole-degree.; $\Delta H^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$, formation of $\text{SiBr}_2(\text{g}) = -38.3 \pm 2$ kcal./mole, and the normal entropy of $\text{SiBr}_2(\text{g}) = S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} = 69.3 \pm 1.4$ cal./mole-degree.

David H. DeVoe

C.A. 1967. 66. 10

~~SiCl₃ = Cl~~

Вурзель Р.Б., 1966

SiCl₃ Вурзель Р.Б., Полак Л.С.,
Ципачев В.С.

ЛНН

Кинетика и каталитизм, 1966, 7, № 10684-71

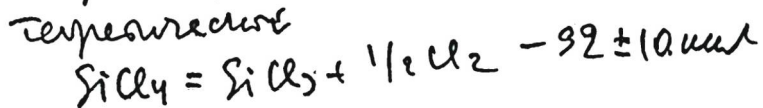
Разложение тетрахлорсилана при
атмосферическом давлении.

Рассмотрен возможный механизм кинетики
SiCl₄ в условиях атмосферического давления в
температуре 3000-4000°K. Определены константы
скорости реакции $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{Cl}$

$k = 5 \cdot 10^8 \exp(-88000 \pm 500/RT) \text{ с}^{-1}$. Эксперимент.

Получены Е_{акт} = 88 ± 5 ккал/моль

температуре



Минимум (Мурберген). Не ясно и какой
реакции (с образующимся Si или Cl_2) связана
абсолютная Е_{акт}. Все же реакция должна
идти с образующимся Si (или в
аммосиане) под тем же давлением
выходя из равновесия



А, при уравнивании реакции
 $\text{SiCl}_4 = \text{SiCl}_3 + \text{Cl}$ и $\text{H}(3500 \text{ ккал}) = 363 \pm 21$

на Cl_2 . $\Delta H^\circ_{\text{SiCl}_3} = 374,3 \pm 21$
 $\Delta H^\circ_{\text{SiCl}_2} = -405,4 \pm 21$

359,6

277,8

75,5

43500-40

119,6

1967

57767t Thermochemistry of silicon(II) halides. Harald Schaefer, Hartmut Bruderreck, and Bernhard Morcher (Univ. Muenster(Westf.), Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 352(3-4), 122-37(1967)(Ger). The equil. $\text{Si}_{(s)} + \text{SiX}_{4(s)} \rightleftharpoons 2\text{SiX}_{2(s)}$, where X is Cl, Br, and I, were studied. For the Cl and Br cases, the system was investigated by temp., pressure, and wt. measurements in a dynamic system with Ar carrier gas. For the Si-I system, the homogeneous SiI_4 decompn. to SiI_2 and I was studied by static pressure measurements and the heterogeneous SiI_4 decompn. to Si and I by detg. the crit. temps. and pressures of decompn. The temp. dependences of the equil. consts. are presented for each equil. For the $\text{SiX}_2/\text{SiX}_4$ equil.

 SiX_4 SiX_2 $X = \text{Cl, Br, I}$ $K_p, \Delta S,$ ΔH_f

C.A. 1967. 17. 12

+2



[X, enthalpy of reaction (kcal.) at 298°K., entropy of reaction (cal./degree mole) at 298°K., given]: Cl, 80.4, 52.6; Br, 75, 51; I, 65.6, 45.9. The estd. standard entropies are SiF₂ 61, SiCl₂ 67, SiBr₂ 72, and SiI₂ 76 cl. The reported standard enthalpy of formation (H_f) and bond energy (E_b) at 298°K. are [compd., H_f (kcal.), E_b (kcal.), given]: SiF₄, -386.0, 141.9; SiF₂, -139.0, 141.4; SiCl₄, -156.8, 94.6; SiCl₂, -38.2, 101.0; SiBr₄, -99.3, 78.0; SiBr₂, -12.2, 85.8; SiI₄, -29.9, 59.5; SiI₂, 17.9, 69.6. 43 references. DYJG

SiCl

Hastie J.W., Margrave J.L.

1967

Ionization Potentials and Molecule-
Ion Dissociation Energies for Diatomic
Metal Halides.

(see also index)

(see LiF)

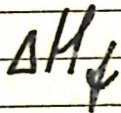


Kerr J.A. u gp.

1967

J. Chem. Soc.,

A, N1, 134



SiCl_2

SiBr_2

SiJ_2

ΔH

+2

X. 1968. 12

12 Б566. Термохимия дигалогенидов кремния.
Schäfer Harald, Brunderreck Hartmut,
Mörcher Bernhard. Die Thermochemie der Sili-
cium(II)-halogenide. «Z. anorgan. und allgem. Chem.»,
1967, 352, № 3-4, 122—137 (нем.; рез. англ.)

Исследовано равновесие р-ции $\text{Si (тв)} + \text{SiX}_4 (\text{г}) = 2\text{SiX}_2 (\text{г})$ (1), где $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$. В случае хлоридов и бромидов использован динамич. метод с применением в качестве газа-носителя аргона. О достижении равновесия между газовой фазой и твердым Si судили по постоянству веса контрольной лодочки с кремнием до и после опыта. Показано, что убыль веса образца Si за счет образования летучих соединений SiO и SiCl пренебрежимо мала. Препараты SiCl_4 , SiBr_4 и SiJ_4 получены

сис

3.0

X

непосредственным взаимодействием газообразных галогенов с твердым кремнием с последующей очисткой этих соединений путем дистилляции. Для р-ции (1) с участием хлоридов кремния получено: $\lg k (\text{атм}) = 10,379 - 16\,719/T$ ($1273 - 1473^\circ \text{K}$). С использованием табличных данных о теплоемкости для стандартной т-ры найдено $\Delta H^0 = 80,4 \pm 1$ ккал, $\Delta S^0 = 52,6 \pm 1$ энтр. ед. Для р-ции (1) с участием бромидов получено: $\lg k (\text{атм}) = 9,589 - 14\,706/T$ ($1320 - 1475^\circ \text{K}$), $\Delta H^0_{298} = 75,0 \pm 4$ ккал, $\Delta S^0_{298} = 51 \pm 2$ энтр. ед. В системе Si—J изучены равновесия р-ции $\text{SiJ}_4 (\text{г}) = \text{SiJ}_2 (\text{г}) + 2\text{J} (\text{г})$ (статич. тензометрич. методом с использованием в кач-ве манометрич. жидкости золота при 1100°) и р-ции $\text{SiJ}_4 (\text{г}) = \text{Si} (\text{тв}) + 4\text{J} (\text{г})$ (методом определения критич. точки разложения). Комбинированием данных, полученных для этих двух р-ций найдено для р-ции (1) с участием йодидов кремния: $\lg K (\text{атм}) = 8,806 - 13\,386/T$ ($1330 - 1530^\circ \text{K}$), $\Delta H^0_{298} = 65,6$ ккал, $\Delta S^0_{298} = 45,9$ энтр. ед. На основе полученных и литературных данных рассчитаны и приведены в виде таблиц значения энтальпии и энтропии образования, а также энергии связи Si—X для газообразных молекул SiX_4 и SiX_2 .

В. Алексеев

$SiCl_x$

1964

17 Б857. Изучение относительной летучести систем: хлорид-кремния—примесь. Нисельсон Л. А., Лапин-дус И. И. В сб. «Материалы Всес. совещания по методам получ. особо чистых веществ, 1965». М., 1967, 211—216

Изучено равновесие жидкость—пар в системах, образуемых хлоридами кремния с рядом примесей. Изучено влияние добавки 2% третьего компонента на равновесие жидкость—пар систем хлорид кремния—примесь.

Резюме

Х. 1968. 17

1969

 SiCl_2

42405g) New synthesis techniques for new compounds.
Osman, I. *Chem. Tech. (Amsterdam)* 1969, 24(9), 265-6 (Neth).
Reaction techniques for synthesizing new compds. are discussed.
Radicals are generated at high temp. and low pressure and are
then contacted with various reagents at -190° . Examples in-
clude reactions with SiCl_2 , BF, and org. free radicals.

Jan H. Vis

C.A. 1969. 41. 10

SiCl_x

1969

Синьковский А. С.

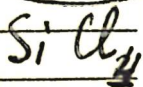
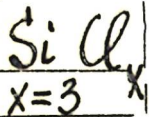
ΔZ p. ий
диссерт.

Технолог. пром. пром. ва

Киев, 1969, 20-26

[see WCl_x] ±

1970



23 В32 К. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. Липи-
дус, И. И., Нисельсон Л. А. М., «Химия», 1970,
126 стр., илл., 69 к. (0,69 руб)

(+1)

X. 1970. 23



Sicily M.H.

DM-25216

1974

Jonathan N. Mellor-Smith C.M.,
Timkin D., Seater D.H.

Appl. Opt., 1971, 10, 1821-1826
Analysis of Hydrogen Fluoride Infrared
Chemiluminescence from a Simple
Atom-Molecule Reaction.

Reaction $F + HSiCl_3 = HF + SiCl_3$
Reactions
of F with $SiCl_3$
at $25^\circ C$. T. V. Seater & J. N. Mellor-Smith

Среднее абсолютное значение $V' = 5$, макс.
среднее нулевой температурой измерения.
Тогда макс. количество энергии, излучаемой
по измерениям, равно длине ρ интервала
 $40,6 - 50,1$ мкм/мкм. Данное значение
анализируется пульсовой ширины и факторы влияния
температуры и погрешности, для вычисления, по
 $D(Si-H)_{Si-H} = 85-95$ мкм. Это значение
может быть  значением отбрасываем при
низкой разнице, когда можно измерить
балы, измеряемые факторы. Энергия и факторы
вычисления. Углы $V' = 4$.

SiCl_3

Толосова Р.М. и др. 1971

ΔH_f
(ацетика)

ж. гос. химии,
1971, 45, ~ 5, 1066.

● $(\text{Сел. SiH}_4)_{\text{II}}$

$C_2H_5SiH_3^+$, $CH_3SiCl_3^+$, $C_2H_5-SiCl_3^+$, 1971

SiH_3^+ , $SiCl_3^+$ (2)

2821-IV-ТХВ

(ΔfH)

Горохов Л.Н.

Потенциалы ионизации молекул этилсилана,
метилтрихлорсилана, этилтрихлорсилана, а
также радикалов силила и трихлорсилила,
5 с.

SiCl₂(g) [Ommuck 9581] 1972

SiCl₂(g) Peadley J.B., Isard B.S.
CATCH tables. Silicon

SiCl₃⁺(g) Compounds Sussex

m.g.-cl.-64 Univ. of Sussex, Brighton,
1972

SiCl₄

1972

9. Б878. О равновесиях в системе $\text{Si}(k) - \text{SiCl}_4$. Русин А. Д., Яковлев О. П. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1972, 13, № 6, 716—717 (рез. англ.)

Разработан общий метод анализа тензиметрич. данных, позволяющий определить тепловые эффекты нескольких независимых равновесий. Метод основан на том, что в системе при постоянном объеме разность между эксперим. и рассчитанным давл. рассматривается как функция искомых энтальпий образования. Данный вид этой функции для $\text{Si}(k) - \text{SiCl}_4$. Из анализа эксперим. данных, полученных ранее, новым методом показано, что основными составными частями газовой фазы являются SiCl_4 , SiCl_2 , SiCl_3 и SiCl_4 . Определены энтальпии образования (ΔH°) SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , равные соотв. (в ккал/моль) $18,6 \pm 0,6$; $-39,0 \pm 0,5$ и $-95,5 \pm 2,0$.

Л. И. Ройтштейн

Х. 1973. № 9

Sill

1972.

+76477s Equilibriums in the Si(c)-SiCl₄ system. Rusin, A. D.; Yakovlev, O. P. (Mosk. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1972, 13(6), 716-17 (Russ). A method is described for treatment of complex equil. It involves an anal. of tensimetric data and it is based on the fact that for a system of const. vol., the difference between the exptl. and calcd. pressure is a function of the enthalpy (ΔH°) of the species formed. The ΔH° of the formation of SiCl, SiCl₂, and SiCl₃ in Si-SiCl₄ system are 18.6 ± 0.6 , -39.0 ± 0.5 , and -95.5 ± 2 kcal/mole, resp.

(ΔHf)

C.A. 1973, 72, N12

+2

SiCl₂
SiCl₃

X

Si Clu

1973

Ламуга И. И.

Тамара Е. В. Визит.
и адрес - 1973, 6, 121-7.

(Δ Hf,
S¹⁰, Cp.)

(all CFM) I

1973

17 Б703. Об анализе сложных равновесий. Система $\text{Si}-\text{SiCl}_4$. Русин А. Д., Яковлев О. П., Ерешко Н. А. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1973, 14, № 1, 30—34 (рез. англ.)

Показана ограниченность такого подхода к анализу тензиметрич. данных в случае сложных систем, при этом предполагается, что кроме равновесий с известными термодим. и термодинамич. характеристиками имеется еще только одно независимое хим. равновесие, характеристики которого могут быть определены из опыта. Рассмотрена система $\text{Si}-\text{SiCl}_4$, изученная мембранным методом и методом потока. Из анализа эксперим. данных следует, что ни изотермы, ни линейность зависимости $\lg K = f(1/T)$, где K — константа равновесия, T — температура, не являются однозначным доказательством наличия в системе $\text{Si}-\text{SiCl}_4$ только одного постулируемого равновесия. Предположено, что состав газовой фазы более сложный, чем было принято ранее, и наряду с SiCl_4 и SiCl_2 в ней присутствуют заметные кол-ва SiCl и SiCl_3 .

Л. И. Ройтштейн

Х. 1973 № 17

См. также 6997

SiCl_n
SiCl₂ΔH_f

отпущены 6998

1973

SiCl₄SiCl₃SiCl₂(ΔH_f)

23 Б885. О составе пара в системе Si—SiCl₄. Р у -
син А. Д., Яковлев О. П., Ерешко Н. А. «Вести.
Моск. ун-та. Химия», 1973, 14, № 3, 310—314

Рассчитано содержание SiCl, SiCl₃, SiCl₂ и SiCl₄ в
равновесной газовой смеси системы Si=SiCl₄ при T-рах
1419, 1498 и 1573° К. Величины станд. энтальпий обра-
зования (ΔH°) SiCl₂ и SiCl₄ брались равными —38,238 и
—156,63 ккал/моль соотв., для SiCl принимались значе-
ния 27,591 и 19,310 ккал/моль, а для SiCl₃ были исполь-
зованы величины ΔH° = —73,681, —87,0 и —95,0 ккал/
/моль. Результаты расчета сопоставлены с эксперим.
данными суммарного давл. в системе Si—SiCl₄ по Ше-
феру и Никлю (Schäfer H., Nickl J. (Z. Anorg. Allgem.
Chem. 1953, 274, 250) и обнаружено, что отклонения во
много раз превышают ошибку эксперимента. Сделан вы-
вод, что в газ. фазе возможно присутствие значит.
кол-в SiCl и SiCl₃, а справочные величины ΔH° SiCl;
SiCl₂; SiCl₃ не удовлетворяют данным тензиметрич.
эксперимента.

П. М. Чукуров



(+3)

X. 1973 № 23

Sill

omruca 6988

1973

119051p Vapor composition in the silicon-silicon tetrachloride system. Rusin, A. D.; Yakovlev, O. P.; Ereshko, N. A. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1973, 14(3), 310-14 (Russ). The previous exptl. study (R., 1973) and the thermodyn. anal. of these results reveal that the vapor phase of the Si-SiCl₄ system cannot be composed of SiCl₄ and SiCl₂ only but it might contain SiCl and SiCl₃ also. The thermodyn. anal. of the system involving enthalpy of SiCl

and SiCl₃ formation did not give results in agreement with the exptl. data.

(ΔHf)

(+3) SiCl₂
SiCl₃
⊠ SiCl₄.

C.A. 1973, 79 N 20

SiCl_2

Отпущено 6998

1973

Русин А.Д., и др.,

Вестник МГУ, Хим., 1973,

14(3), 310-314.

(АН)

● (см. SiCl ; I)

Siccl₃

Оттиски 6998

1973

Русини А.Д., и др.,

Вестник ИГУ, Иркут., 1973,

14(3), 310-314.

(АНФ)

● (сир. Siccl₃; I)

$\text{SiCl}_4 - \text{Cl}_2$

Впр - 6071 - XIV

1974

3 Б873. Равновесие жидкость — пар в системе $\text{SiCl}_4 - \text{Cl}_2$. Михайлин В. Н., Крапухин В. В., Кузнецов А. С. «Ж. прикл. химии», 1974, 74, № 10, 2339—2340

равновесие
ж-пар

Изучено равновесие жидкость — пар в системе $\text{SiCl}_4 - \text{Cl}_2$. Установлено значит. отриц. отклонение в системе от «идеальной». Определена зависимость давл. насыщ. паров и т. кип. SiCl_4 , Cl_2 и их смесей от состава. Рассчитаны коэф. активности и равновесные составы пара в системе, а также теплоты испарения смесей. Автореферат.

х. 1975. N3

1974

Si - Cl

ΔH_f

RUSIN, A. D., YAKOVLEV, O. P., ERESHKO,
N.A. (Moscow State Univ., Phys. Chem.
Dept., Moscow, USSR): Enthalpies of
formation of silicon subchlorides. *Vestn.
Mosk. Univ. Khim.* (1974) 154 (In Russian)

"J. Therm. Anal." 1975, 8
N^o 201-228

SiCl
 SiCl_2
 SiCl_3

(ΔH_f)

Вар-5930-XIV 1974

Д 17 Б972. Энтальпии образования субхлоридов кремния. Русин А. Д., Яковлев О. П., Ерешко Н. А. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1974, 15, № 2, 154—158 (рез. англ.)

По тензиметрич. данным Шефера и Никкля (РЖХим, 1955, № 17, 36850) для системы $\text{Si}-\text{SiCl}_4$ с использованием ранее разработанного метода термодинамич. анализа (РЖХим, 1974, 7Б788) рассчитаны станд. энтальпии образования субхлоридов кремния. Значения ΔH° (обр.) ккал/моль составили соотв. $19,0 \pm 1,4$, $38,8 \pm 2,6$ и $93,2 \pm 2,8$ для SiCl , SiCl_2 и SiCl_3 . Анализируются результаты расчета по различным гипотезам о составе пара.

А. Гусей

X. 1974 N 17

1974

SiCl
SiCl₂
SiCl₄

ΔH_f; p

21 Б777. Состав газовой фазы в системе Si—SiCl₄.
Русин А. Д., Яковлев О. П., Ерешко Н. А.
«Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1974, 15, № 3, 259—264
(рез. англ.)

На основе ранее предложенного метода (см. РЖХим, 1974, 7Б788) выполнен анализ эксперим. данных Шеффера и Никля (см. РЖХим, 1955, № 36850) по давл. пара в системе Si—SiCl₄. Расчеты выполнялись на ЭВМ «Наири 2» в предположении, что газ. фаза содержит либо все, либо нек-рые из субхлоридов SiCl, SiCl₂, SiCl₃. Для т-рного интервала 1100—1300° табулированы значения давл. хлоридов Si. В интервале 1000—3000° К т-рная зависимость их относит. конц-ий

х. 1974. N21

(+2)

представлена графически, причем для $\Delta H(\text{обр.})$ SiCl , SiCl_2 и SiCl_3 приняты значения 19,1, —38,9 и —93,0 ккал/моль соотв. Показано, что конц-ия каждого хлорида проходит через максимум, к-рый в ряду SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl сдвигается в область более высоких т-р. Только для SiCl_4 и SiCl существуют области однокомпонентного состава пара. При низких т-рах конц-ия SiCl_3 превышает конц-ию SiCl_2 , причем верхняя граница этой области сдвигается в сторону более высоких т-р с ростом начального давл. SiCl_4 . Полученные данные показывают, что при транспорте Si в запаянных ампулах в интервале 1300—1600° К наряду с общепринятым носителем SiCl_2 заметную роль играют SiCl_3 и SiCl . А. Гузей

Siccl

1974

8104a Gas-phase composition in the silicon-silicon tetrachloride system. Rusin, A. D.; Yakovlev, O. P.; Ereshko, N. A. (Moscow State Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1974, 15(3), 259-64 (Russ). A new method of thermodyn. anal. of complex equil. was applied to the Si(crystal)-SiCl₄ system. The equil. vapor at 1400-1600°K consists of SiCl, SiCl₂, SiCl₃, and SiCl₄.

метод.
сб-ба

(+3)



C.A. 1975 82 N2

39 - 6151 - XV

1974

 SiCl_3 (203) SiCl_3^-

omruca 2557

 (ΔH_f°)
298

126906r Interpretation of dissociative-electron attachment processes for silicon tetrachloride. Wang, J. Ling-Fai; Margrave, J. L.; Franklin, J. L. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1974, 61(4), 1357-60 (Eng). The appearance potentials and translational energies were detd. by mass spectrometry for the products resulting from several dissociative-electron capture processes. Qual. potential-energy curves are given for SiCl_4^- compd. states and the possible dissociated products. The heat of formation detd. for $\text{SiCl}_3(\text{g})$ is $\Delta H_f = -81 \text{ kcal/mole}$ at 298°K .

C.A. 1974. 81. N20

1975

~~HC~~
~~HC~~

SiCl₂

SiCl₂H₂

SiCl₃H

SiCl₄

84:37354d Chemical processes in vapor deposition of silicon. II. Deposition from trichlorosilane and tetrachlorosilane. Ban, Vladimir S. (RCA Lab., Princeton, N. J.). *J. Electrochem. Soc.* 1975, 122(10), 1389-91 (Eng). Chem. processes occurring in the vapor deposition of Si from SiCl₃H and SiCl₄ were studied by means of a mass spectrometer coupled to a chem.-vapor-deposition reactor. Species identified in the vapor phase were H₂, HCl, SiCl₂, SiCl₂H₂, SiCl₃H, and SiCl₄. Their partial pressures were measured at 1000°, 1200°, and 1300°K; the Cl/H value was 10⁻¹. Values of these partial pressures were compared with the calcd. equil. partial pressures for the Si-Cl-H system, as well as with partial pressures detd. in the deposition of Si from SiCl₂H₂. On the basis of the obtained results, the nature and extent of chem. processes occurring during the deposition of Si from SiCl₄ and SiCl₃H are discussed.

(Kp)

(+4) ☒

C. A. 1976. 84. N6

SiCl_2

commence 3595 1975

Pabst R. E. et al.

Department Chem Rice
Univ, Houston Texas.

(ΔH_f)

Negative ion electron impact
studies of group IV A tetra
halides

ommuex 3595

1975

SiCl_3

Pabst R.E. et.al.

Department Chem Rice
Univ, Houston Texas.

(ΔH_f)

Negative ion electron impact
studies of group IV A tetra
halides

Six Cly

1976

мехуог
cb-ba

86: 146711c Thermodynamic analysis of the silicon-chlorine system taking into account condensed phase. Prokoshkin, D. A.; Vasil'ev, A. I. (USSR). *Tr. Mosk. Vyssh. Tekhn. Uch-shcha im. N. E. Baumana* 1976, (214), 143-7 (Russ). From *Ref. Zh., Metall.* 1976, Abstr. No. 12A58. Title only translated.

C.A. 1977, 86 N20

1976

 SiCl SiCl_2 SiCl_3

$$\left. \begin{array}{l} \text{SiHCl}_3 \\ \text{SiHCl}_2 \end{array} \right\}$$
 ΔH_f

(73)

☒

88: 142494e Thermodynamic analysis of complex equilibriums in the gas phase according to experimental data. Resin, A. D.; Yakovlev, O. P. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Tezisy Dokl. - Vses. Shk. "Primen. Mat. Metodov Opisaniya Izuch. Khim. Ravnovesii"* 1976, 51-2 (Russ). Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd., Inst. Neorg. Khim.: Novosibirsk, USSR. The complex gas-phase equil. in Si-Cl and Si-H-Cl systems are thermodyn. analyzed by using exptl. data on state parameters. The calcd. heats of formation of SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , SiHCl_3 , and SiHCl_2 are presented.

C.A., 1978, 12, 120

Sice
ΔHP
.

Yakovlev O.P.
Rusin A.D.,

1057. 9054 1976

Vestnik Mosk. Univ., Khim. 1976,
17(2), 170-2.

Analysis of complex equilib-
riums in the silicon-chloride
system at constant pressure.

The exptl. transition data are consistent
with the existence of subchlorides SiCl_x.

SiCl_2 , SiCl_3 and SiCl_4 in equil. The
enthalpies of formation of SiCl_2
 SiCl_2 , SiCl_3 mols (kcal mole^{-1})
are 18.9 ± 2.1 ; 39.6 ± 1.5 , -93.9 ± 4.5 resp.

The comparison of thermodyn.
analyses of static and transpiration
data was performed. Some
aspects of dispersion anal,
of exptl. data are discussed.

SiCl_3 $D(\text{SiCl}_3-\text{H})$, $\Delta H^\circ(\text{SiCl}_3)$ 1976

Walsh R., Wells J.H.

4/11

J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 7

1976, 72, 1212 - 1220

1976

2 SiCl₂

90: 211046r Selection of the system function during analysis of tensimetric data. Yakovlev, O. P. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Tezisy Dokl. - Vses. Shk. "Primen. Mat. Metodov Opisaniiya Izuch. Khim. Ravnovesii"* 1976; 41-2 (Russ). Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd., Inst. Neorg. Khim.: Novosibirsk, USSR. The literature exptl. data on Si-Cl system are analyzed by assuming the existence of a chem. equil. $\text{Si(s)} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiO}_2$ (1). The $y_{11} \equiv P(O_r, T_i)$; $y_{21} \equiv R \ln K_i = \Delta S_T^\circ - \Delta H_T^\circ / T_i$; and $y_{31} \equiv R \ln K_i - \Delta G_i^\circ = -\Delta H_0^\circ / T_i$, where P = vapor pressure; $O_r = \Delta H_T^\circ$, ΔS_T° ; K_i = equil. const.; T = temp.; are chosen as system functions. The applicability of these functions in calcg. the heat and entropy of reaction (1) are evaluated.

$P, \Delta H_T^\circ, \Delta S_T^\circ$
 K_p

C.A. 1979, 90, N246

SiCl₂

SiCl₃

(ΔH_f)

(+1) X

X 1976 N 21

Выпущен 9054

1976

21 Б727. Анализ сложных равновесий в системе Si—Cl при постоянном давлении. Яковлев О. П., Русин А. Д. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1976, 17, № 2, 170—177 (рез. англ.)

Разработанный ранее метод анализа тензиметрич. данных в условиях постоянного давл. использован для расчета равновесного состава газ. фазы в системе кремний—хлор и энтальпий образования субхлоридов кремния. За основу расчета взяты лит. данные, полученные методом потока в интервале 1100—1400°. Статистич. анализ гипотез состава показал, что необходимо учитывать присутствие в газе наряду с тетрахлоридом кремния всех субхлоридов — SiCl, SiCl₂ и SiCl₃. Вычислены энтальпии образования при 0° К газ. SiCl, SiCl₂ и SiCl₃, равные $18,9 \pm 2,1$, $-39,6 \pm 1,5$ и $-93,9 \pm 4,5$ ккал/моль соотв. Отмечено, что полученные результаты согласуются с эксперим. величинами, полученными статич. методами. П. М. Чукуров

(см. SiCl₃; I)

SiCl

number 9054

1976

SiCl₂

SiCl₃

~~SiCl₄~~

(ΔH_f)

85: 149768u Analysis of complex equilibriums in the silicon-chlorine system at constant pressure. Yakovlev, O. P.; Rusin, A. D. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1976, 17(2), 170-7 (Russ). Available transpiration data on the system Si-SiCl₄ were analyzed. Various hypotheses on gas phase compn. at 1100-1400° are considered. The exptl. transpiration data are consistent with the existence of subchlorides SiCl, SiCl₂, SiCl₃ and SiCl₄ in equil. The enthalpies of formation of SiCl, SiCl₂, SiCl₃ mols. (kcal/mole, 0°K) are 18.9 ± 2.1 ; -39.6 ± 1.5 ; -93.9 ± 4.5 , resp. The comparison of thermodyn. analyses of static and transpiration data was performed. Some aspects of dispersion anal. of exptl. data are discussed.

(+3) ☒

C.A. 1976. 85 N20

SiCl
SiCl₂
SiCl₃

(ΔH_f)

XIV - 9253, 25217 1977

88: 95660u Mass spectrometric determination of the heats of formation of the silicon subchlorides SiCl(g), SiCl₂(g) and SiCl₃(g). Farber, Milton; Srivastava, Rameshwar D. (Space Sci. Inc., Monrovia, Calif.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1977, 73(11), 1672-80 (Eng). The reaction of SiCl₄(g) with Si(cryst., l) was studied at 1593-1792 K using effusion mass spectrometry. Second and third law reaction enthalpies were detd. for the gas-phase reactions: SiCl₄ + Si $\rightarrow$ 2SiCl₂; SiCl₄ + SiCl₂ $\rightarrow$ 2SiCl₃; and SiCl₂ + Si $\rightarrow$ 2SiCl. Third law heats of formation at 298 K were calcd. for SiCl(g), SiCl₂(g), and SiCl₃(g) as 47.1, -40.6, and -93.3 kcal/mol, resp. A dissocn. energy of 88.6 kcal/mol was calcd. for SiCl(g), and Si-Cl bond energies were calcd. for the higher chlorides.

SiCl (do)



C.A., 1978, 88, N14

$\text{SiCl}_2(2)$ [Om. 25217] 1977

Farber et al., Srivastava R.D.,

J. Chem. Soc. Faraday

$\Delta_f H_i$ Trans I, 1977, 73, N 11,
1672-1680.

ΔH SiCl₃ OM. 25217 1977

Farber M., Srivastava R.D., N11,

J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1977, 73, 1679

Mass Spectrometric Determination of the
Heat of Formation of Silicon Subchlorides
SiCl(g), SiCl₂(g) and SiCl₃(g).

Результаты SiCl₄ в вакууме и абсо-
лютно чистых жидкостях SiCl₃⁺ и SiCl₂⁺ при температуре <1500
K. Для SiCl₃⁺ и SiCl₂⁺ получены значения
энергии ионизации. SiCl₃⁺ и SiCl₂⁺ образуются
в массе и в 2-26 раз больше, чем в вакууме.

From 1200 K at $S_i = 8$, $S_{ice} = 10, 5$, $S_{ice2} = 13$,

$S_{ice3} = 13$, $S_{ice4} = 11$, $S_{ice} (\pm 12)$.

Ceremy - w. Jann. unsaturated:

K	T_{Si}^+	S_{ice}^+	S_{ice2}^+	S_{ice3}^+	S_{ice4}^+
1593	25	90	$20 \cdot 10^3$	568	10
1672	120	250	$90 \cdot 10^3$	540	6
1792	800	1000	$140 \cdot 10^3$	582	4

From: Calc:

1593	$9,30 \cdot 10^{-8}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$6,97 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$
1672	$4,28 \cdot 10^{-7}$	$4,99 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$6,36 \cdot 10^{-7}$	$5,99 \cdot 10^{-9}$
1792	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$6,53 \cdot 10^{-7}$	$3,80 \cdot 10^{-9}$

SiCl
SiCl₂
SiCl₃

XIV-9253

1974

10 Б656. Масс-спектрометрическое определение теплот образования субхлоридов кремния SiCl (газ.), SiCl₂

(газ.) и SiCl₃ (газ.). Farber Milton, Srivastava Rameshwar D. Mass spectrometric determination of the heats of formation of the silicon subchlorides SiCl(g), SiCl₂(g) and SiCl₃(g). «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1977, Part 1, 73, № 11, 1672—1680 (англ.)

В интервале t -р 1593—1792° К методом Кнудсена на масс-спектрометре изучены изомолек. газофазные р-ции
 $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}_2$ (1); $\text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_2 = 2 \text{SiCl}_3$ (2); $\text{SiCl}_2 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}$ (3). В эксперименте проводился напуск газ. SiCl₄ в эффузионную камеру, содержащую металл. Si. Для р-ций (1)—(3) определены энтальпии $\Delta H^0_{1700 \text{ К}}$ по 2-му закону соотв. $-34,2 \pm 2$; 6,6; $21,95 \pm \pm 4$ ккал/моль и энтальпии $\Delta H^0_{298 \text{ К}}$ по 3-му закону соотв. $-30,4 \pm 0,6$; $12,3 \pm 0,5$; $27,1 \pm 0,5$ ккал/моль.

ΔH_f° , кДж/моль

(+2) D

х. 1978, 110

На основании полученных данных рассчитаны энтальпии образования ΔH^0_{298} к для газ. SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl по 2-му закону соотв. $-40,5 \pm 2$; $-95,6 \pm 5$; $45,1 \pm 4$ ккал/моль, по 3-му закону соотв. $-40,6 \pm 0,6$; $-93,3 \pm 0,5$; $47,1 \pm 0,6$ ккал/моль. Вычислены энергия диссоциации SiCl (газ.) $\rightarrow$ $(^3P_0)\text{Si}$ (газ.) + $(^2P_{3/2})\text{Cl}$ (газ.), равная $88,6 \pm 0,6$ ккал/моль и энергии последовательного присоединения хлора $D^0(\text{SiCl}-\text{Cl})$; $D^0(\text{SiCl}_2-\text{Cl})$; $D^0(\text{SiCl}_3-\text{Cl})$ соотв. 115,9; 81,0; 93,5 ккал/моль. М. В. Коробов

ОТВ.
ННЫ

1974

SiCl₂

22 Б111. Диссоциация при бомбардировке электро-
нами и термохимическая стабильность четыреххлори-
стого кремния и двуххлористого кремния. Olsen A.,
Sale F. R. The electron bombardment dissociation and
thermochemical stabilities of silicon tetrachloride and si-
licon dichloride. «J. Less—Common Metals», 1977, 53,
№ 2, 277—286 (англ.)

(ΔHf, A.P.)

Получен масс-спектр SiCl₄ (г). Относит. интенсив-
ности ионов располагаются в след. порядке: SiCl₃⁺ >
> SiCl₄⁺ > SiCl⁺ > SiCl₂⁺. Он указывает на то, что в
спектре четырехгалогенидного кремния ионы с четным
числом электронов более устойчивы, чем ионы с не-
четным числом электронов. Определены потенциалы по-
явления рассматриваемых ионов, к-рые использованы
для расчета энтальпий их образования. Термич. диссо-
циация SiCl₄ (г) в ионном источнике масс-спектромет-
ра приводит к образованию SiCl₂ (г). Потенциалы по-
явления ионов, возникающих при ионизации SiCl₂, ис-
пользованы в сочетании с данными по ионизации
SiCl₄ (г) для оценки имеющихся величин энтальпии
образования SiCl₂ (г). Резюме

18

⑦

A.P.

20. 1974

1222

SiCl_3^+

1977

Rosenstock H. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. N1, p 1-459

T.G.
CBba

Silb2

Александр Д. П.

1977

Автоматическая
машинка на
основании
машинки к ПН

АН

Меридиан. Оценки
и оценки. Публикации.

Оттиск 9053

1948

SiCl_3
 SiHCl_2
 SiH_2Cl

(ΔH)

8 Б805. Термодинамические свойства некоторых соединений в системе Si-H-Cl . Яковлев О. П., Русин А. Д., Матвеев В. К. «Вести. МГУ. Химия», 1978, 1^а № 6, 658—661

Усреднением соотв-щих величин в родственных молекулах оценены структурные параметры SiCl_3 (I), SiHCl_2 (II) и SiH_2Cl . С использованием общего силового поля молекулы SiHCl_3 вычислены частоты нормальных колебаний I и II. На основе аддитивного представления энергий атомизации оценены энтальпии образования при 0° K, составившие: $\text{SiH}_3\text{Cl} - 37 \pm 12$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - 80 \pm 14$, $\text{SiH}_2\text{Cl} - 3 \pm 10$, II $- 52 \pm 10$ и $\text{SiHCl} - 21 \pm 8$ ккал/моль. А. Б. Кисилевский

В9 - XIV - 9701

2.10.79, N8

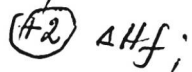
SiCl₃

Оммука 9055 1048

V90: 142272x Thermodynamic properties of certain compounds in the silicon-hydrogen-chlorine system. Yakovlev, O. P.; Rusin, A. D.; Matveev, V. K. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* 1978, 19(6), 658-61 (Russ). Mol. structural parameters of SiCl₃, SiHCl₂, and SiH₂Cl were evaluated from known data for related substances. Normal vibration of SiCl₃ and SiHCl₂ were calcd. by using the general force field of the SiHCl₃. Heats of formation were calcd. on the basis of additivity of heats of atomization. These values make possible calens. of high-temp. equil. in the system Si-H-Cl.

M. gus.
cb-ca

BQ-XIV-9701



C.A. 1979, N18, 90

SilCl₂

SilCl₃

SilCl
(ΔHf)

1979

Farber M.

Gov. Rep. Announcement

Index (U.S.), 1979, 79 (24)
98.



(cm. BaO; III)

B9-XIV-9529

1979

SiI
SiI₂
SiI₃
Si₂Cl₆

92: 100406c Thermodynamic analysis of complex equilibria in a silicon-chlorine system. Rusin, A. D.; Yakovlev, O. P. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* 1979, 20(6), 530-4 (Russ). Based on published exptl. data the std. heats of formation were calcd.: for SiCl 18.8 ± 3; SiCl₂ -38.8 ± 3; SiCl₃ -92.9 ± 4, and Si₂Cl₆ -236 ± 15 kcal/mol.

(ΔH_f)

(+3)

☒



P.A. 1980. 52. N12

SiCl
SiCl₂
SiCl₃
Si₂Cl₆

ВФ-ХIV-9529

1979

У 7 Б777. Термодинамический анализ сложных равновесий в системе Si—Cl. Русин А. Д., Яковлев О. П. «Вестн. МГУ. Химия», 1979, 20, № 6, 530—534

Выполнен термодинамич. анализ сложных равновесий в системе Si—Cl по всем имеющимся в лит. эксперим. данным с использованием наиболее надежных термохим. данных. Определены взаимно согласованные значения энтальпий образования SiCl, SiCl₂, SiCl₃, Si₂Cl₆, ΔH° (обр., ккал/моль) равные соотв. 18,8±3, 38,8±3, -92,9±4 и -238±15.
Резюме

(ΔHf)

(+3) □

х. 1980 N 7

SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , Si_2Cl_6 , SiHCl_3 (ΔH_f) 1979

Русин А.Д., Яковлев О.П. XIV-9722

Вестн. МГУ. Химия, 1979, 20, № 4, 317-320

Единый алгоритм анализа сложных
равновесий с углеродом и водородом

РЖ Хим., 1980
15664



М (ф)

SiCl₂

1979

91:216937n Selection of a target function for analysis of extensometric data. Yakovlev, O. P. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* 1979, 20(4), 321-5 (Russ). Vapor pressures of participants in the reaction $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$ are considered by using the exptl. data of H. Schaefer and J. Nickl (1953) and of R. Teichman (1967). Optimization of the data is best performed in terms of the function $R \ln k = \Delta S_T - \Delta H_T/T$, where R is the gas const., ΔS_T the reaction entropy and ΔH_T the reaction enthalpy at temp. T .

(ΔH)

©. A., 1979, 91N26

SiCl
 SiCl_2
расчет,
 OHf
состав
газовой
фазы

Оммура 10027

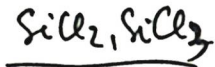
~ 1980

Рукан А.Д., Агамурова
А.М., Мухомов З.Т., Еренин Н.А.

неув. керн,
стр. 124-128

Об анализе частных
моделей равновесия по
тензиเมตร ● кески жирны.

1981



Reference by SiCl_3 octolane in
 $\text{D}(\text{SiCl}_3-\text{H})$ in Walsh R., Wells Y. H., J. Chem.
Soc., Farad. Trans., I, 1976, 72, 1212

SiCl_x

Kp

1981

№14 Б750. Термодинамический анализ [процесса] восстановления хлоридов кремния водородом в интервале температур 300—4500 К. Diana M., De Marino L., Mastrantuono L., Rossi R. Thermodynamic analysis of the reduction of silicon chlorides with hydrogen in the 300—4500 K temperature range. «Rev. int. hautes temp. et réfract.», 1981, 18, № 3, 203—213 (англ.; рез. франц.)

Рассчитан равновесный состав гомог. и гетерог. систем при восстановлении SiCl₄ и SiHCl₃ водородом в интервале давл. 0,01—10 атм, атомных отношений H/Cl 1—50 и т-р 300—4500 К. Вычислена энергетика процесса. Установлено, что выход осажденного Si значительно возрастает с увеличением начальных отношений H/Cl и Si/Cl. В большинстве случаев этот выход имеет два максимума, лежащих выше и ниже т. пл. Si (1680 К). При высоких т-рах выход конденс. Si определяется устойчивостью радикала SiCl₂. Выше 2700 К начинается пиролиз SiCl₂, и конверсия в газ. Si стремится к 1.

Р. Г. Сагитов

X. 1982, 19, N14.

SiCl

[Оммух 18050]

1981

SiCl_2

SiCl_3

Русен А.Д., Агапирова Л.М.,
и др.,

ΔH_f

Вестн. МГУ. Химия, 1981,
22, №6, 523-530.

SPH^o

Wolney sugar

Wesche sugar

SiCe

19,0

19,7

SiCe₂

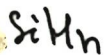
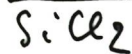
-38,9

-40,0

SiCe₃

-34,0

-33,4



1981

Walsh. ~~Robin~~.

Accounts Chem. Res.,
1981, 14, N 8, 246-252.

ch. od.

(see Si_2H_5 ; I)

Perinonyolus (uncl)
All^oier $\text{SiCl}_2 = -39.5$
 $\text{SiCl}_3 = -76.0$

Benjamin SiCl_3 occlusion in
 $\text{D}(\text{H-SiCl}_3)$ no Walsh R.,
Wells J. H., J. Ch. Soc., Farad. Trans.,
I, 1976, 72, 1212

Benjamin SiCl_2 ~~uncl~~ no HNAF , we are
occlusion we are the HNAF no
polymers $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$

Sill(z) [Om. 21314] 1982

Mc Millen D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H;$ Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

$\text{SiCl}_2(2)$ [Omn. 21314] 1982

Mc Millen D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H;$ Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

$\text{SiCl}_3(2)$ [Om. 21314] 1982

Mc Miller D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H$; Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

Sill(r) com. 17739 1983

Walsh R.,

J. Chem. Soc. Faraday
ASH; Trans., 1983, Pt 1, 79, N 9,
2233 - 2248.

Sil₂(?) com. 17739 1983

Walsh R.,

ΔH° ; J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1983, Pt 1, 79, N 9,
2233 - 2248.

$\text{SiCl}_3(2)$

lom. 17739

1983

Walsh R.,

J. Chem. Soc. Faraday

Trans., 1983, Pt 1, 79, N 9,

2233-2248.

ΔH°;

SiCl, SiCl_n, SiH_n

DfH

1985

Ho P., Coetzin M.F., Binkley J.S., Melius C.F.

J. Phys. Chem., 1985, 89, N21, 4647-54

A Theoretical study of the heat of formation of
SiH_n, SiCl_n and SiH_nCl_m compounds

Калорийность связей в молекулах
которых нет (для нас использовалась
хорошая м.т. данные по DfH° SiH₄ и SiCl₄)

~~Рассчитано по SiCl: D(298) = 887,1 кДж/моль = 364,9 кДж/моль~~

Рассчитано на основании данных по не таким же

предельно первым



веса молекулы + 3 ккал

~~Значение~~ $\Delta H^0 = 37,0 \text{ ккал} = 154,8 \text{ кДж}$
Получено: $\Delta H^0_{298} = 37,9 \text{ ккал} = 158,6 \text{ кДж}$

$$\Delta G(\text{SiCl}) = 98,8 \text{ ккал} = 413,4 \text{ кДж}$$

В YANAF измерено $\Delta H^0_{\text{SiCl}} = 46,9 \pm 1,6 \text{ ккал} = 156,2 \text{ кДж}$

Выводимые из формулы примеров из 9 ккал
и т.д. Выводим в YANAF основана на Farkas, Sivatskaya,
1977. Из формулы ΔH^0_{SiCl} в РС не совпадает с
результатами по другим методам и поэтому для
те же данные, но для SiCl не применимы

Исследования в Б.С. - не применимы в 2-й ступени, так

как $\Delta H^0_{\text{SiCl}} = 14 \text{ ккал/моль}$ так и 23% формулы
в YANAF измерено $\Delta G = 425 \pm 40 \text{ ккал}$

Wash. J. Chem. Soc. Div. F. 1973, 73, 2233
 $\Delta H^0_{\text{SiCl}} = 37 \pm 10 \text{ ккал}$

SiCl, SiCl₂

OTT 22655

1985

SiCl₃ Ho P., Coltrin M. E.,
SiCl₄ et al.

SiH₄

ΔfH;

J. Phys. Chem., 1985,
89, N21, 4647-4654.

Temp.

press

~~Несовместимый~~ ~~нагрев~~ ~~совместно~~
с диметилсеребряными
кислотными

(Сред. SiH₂; I)

naphthoaldehyde (100%)
 APH(0) APH(29) D⁰(29)
 SiCl 37.0 37.9 87.19
 SiCl₂ -37.8 -37.6 179.99
 SiCl₃ -76.3 -76.5 236.24
 SiCl₄ -157.9 -158.4 335.53
 SiCl₄ - naphthyl, not changed
 APH. invariant ± 3 kcal

naphthoaldehyde
 SiCl₂ (-37.6 $\pm$ 3) cal/mol
 25% naphthyl c
 peroxide. 7/10/81 (-40.3 $\pm$ 0.9)
 CATC (-39.7 $\pm$ 0.2) 4
 peroxide. BPP, 1981
 (-39.9) Walsh, 1981
 (-39.5)

Benzene for SiCl₂ -76.5 X-rayed cal/mol c BPP, 1981
 (-75.5) 4 naphthyl one molecule in 2(SiCl₂-H)
 no Walsh R., Wells J.M. J Chem. Soc., Farad Trans. I,
 72, 1212 (1976) ● n c Walsh, 1981, 27
 one molecule in the peroxide. Forster, 1977
 (-93.5) APH(100%)

SiCl_n
 $n \leq 4$

1985
Ho Pauline, Coltrin
Michael E., et al.

$\Delta_f H$,
meop.
pacrim.

J. Phys. Chem. 1985,
89(21), 647-54

(see $\bullet$ SiH_n ; I)

$SiCl_2(K, u)$

1985

JANAF

m. q.

III изг., 1985, с 838

расчет

реперет 1972

Гусев А.В., Гибун А.М. и др (5 автор.)

1987

Ж. Високосное в-во, 1987, №1, стр. 83-87

$C_p(SiCl_4)$ и $C_p(SnCl_4)$ при 5-273K

N 42490

Si4 Cl4 (M-32763) 1989

Davidsson J., Holmlid L.,

Kp J. Chem. Soc. Faraday
Trans. Pt 2. 1989, 85,
N7, 831 - 838.

Sill

(Dm. 32763)

1989

Davidsson J., Holmlid L.,

kp J. Chem. Soc. Faraday
Trans. Pt 2. 1989, 85,
N 7, 831- 838

Лилз.

DM 33055 1989

У 14 Б3072. Теоретическое и экспериментальное исследование химического равновесия в системах Si—Cl и Si—Cl—H. Расчет химического равновесия в системах Si—Cl и Si—Cl—H. Theoretical and experimental study of chemical equilibrium in the systems Si—Cl and Si—Cl—H. Calculation of chemical equilibrium in the systems Si—Cl and Si—Cl—H / Leitner J., Černý Č., Voňka P., Mikulec J. // Collect. Czechosl. chem. Commun.— 1989.— 54, № 11.— С. 2896—2909.— Англ.

Для выбора технологич. режимов получения чистого поликрист. Si методом минимизации энергии Гиббса рассчитаны гетерог. хим. равновесия в системах Si—Cl и Si—Cl—H в интервале т-р 1000—1600 К для давл. 101,325 КПа и 10,133 кПа и различных исходных составов газ. фазы. Обсужден выбор базы термодинамич. данных. Ниже приведены рассчитанные составы газ. фаз, причем указана мол. доля x основных компонентов ($x > 10^{-4}$). Система Si—Cl — инертный газ, давл.

43

X.1990, N14

(Кр)

101,325 кПа, т-ра 1300 К, начальные кол-ва SiCl_4 (I) = 1 моль, инертный газ 20 моль, тв. Si в избытке: I $3,40 \cdot 10^{-2}$, SiCl_3 (II) $8,71 \cdot 10^{-3}$, SiCl_2 (III) $1,33 \cdot 10^{-2}$; система $\text{Si}-\text{Cl}$ 1593 К, 0,01 кПа, I — 1 моль, тв. Si в избытке: I $1,51 \cdot 10^{-4}$, II $7,72 \cdot 10^{-3}$, III 0,987, SiCl $1,67 \cdot 10^{-3}$, Si $7,62 \cdot 10^{-4}$; система $\text{Si}-\text{Cl}-\text{H}$, 1300 К, 101,325 кПа, I — 1 моль, H_2 — 20 моль, избыток тв. Si: I $1,48 \cdot 10^{-2}$, II $4,29 \cdot 10^{-3}$, III $8,27 \cdot 10^{-3}$, SiHCl_3 $1,62 \cdot 10^{-2}$, SiH_2Cl_2 $8,79 \cdot 10^{-4}$, HCl $4,89 \cdot 10^{-2}$, H_2O , 0,9066. Положение максимума осаждаемого тв. Si в каждом случае определяется общим. давл. системы. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с имеющимися лит. данными.

Ж. Г. Василенко

at fl
res.

Sill₂

[Om. 33 055]

1989

Leitner J., Černý Č., et al.,

Collect. Czechosl. Chem.

(Kp, ΔH) Commun. 1989, 54, N 11,
2896 - 2909.

SiCl
SiCl⁺

1989

24 Б3102. Термодинамика и механизм реакции Si⁺ с SiCl₄. Термохимия SiCl, SiCl⁺ и SiCl₂⁺. Energetics and mechanisms in the reaction of Si⁺ with SiCl₄. Thermochemistry of SiCl, SiCl⁺, and SiCl₂⁺ / Weber M. E., Armentrout P. B. // J. Phys. Chem.—1989.—93, № 4.—С. 1596—1604.—Англ.

Методом МС с ионным пучком изучена р-ция Si⁺ с SiCl₄. Измерены абс. сечения р-ций как ф-ции кинетич. энергии от термич. до 20 эВ. При низких энергиях взаимодействие протекает при каждом столкновении. Образование SiCl⁺+SiCl₃ — экзотермич. доминирующий процесс. Образование SiCl₃⁺+SiCl и SiCl₂⁺+SiCl₂ слабо эндотермично. Также наблюдались диссоциативные каналы SiCl⁺+Cl+SiCl₂ и SiCl₂⁺+Cl+SiCl. Ионы типа Si₂Cl₂⁺ не обнаружены. Исследования с помощью изотопно меченых молекул показали, что SiCl⁺ и SiCl₃⁺ образуются в результате прямого взаимодействия, а SiCl₂⁺ — через симм. интермеднат. Механизм

ΔfH²⁰₂₉₈

⑦/⑩

X.1989, N 24

SiCl₂⁺

р-ций интерпретирован на основе взаимосвязей МО. Х-ки сечения р-ций и их механизм согласуются с пред. исследованием р-ции $\text{Si}^+ + \text{SiF}_4$. Из пороговых величин р-ций рассчитаны значения $\Delta_f H^\circ(298)$ SiCl $44 \pm \pm 6$, SiCl^+ 217 ± 7 , SiCl_2^+ 188 ± 3 и 190 ± 6 ккал/моль, Пот. ионизации SiCl $7,44 \pm 0,40$ эВ. Р. Г. Сагитов



SiCl_2^+

1989

Weber M. E., Armentrout
P. B.

$\Delta_f H_{298}^\circ$

J. Phys. Chem. 1989. 93,
NY.C. 1596-1604.

(corr. $\text{SiCl}; \text{I}$)

Cl-Si-Cl

[om. 33714]

1990

Birnewies M.,
Schnöckel M.,

Г, термод.
гемме

Chem. Rev. 1990, 90,
N1, 321-330.

SiCl₂ Leitner Jindřich, 1990
Mikulec Jan et al.

(Kp) Collect. Czechosl. Chem.
Commun. 1990. 55, N10. C.
2432-2440.

(car. ● SiCl₃; I)

SiCl₃

1990

10 Б3052. Качественный анализ равновесного состава пара в системах с Si—Cl и SiCl—H посредством матрично-изоляционной ИК-спектроскопии. Qualitative analysis of the vapour-phase equilibrium composition in the systems Si—Cl and Si—Cl—H by matrix-isolation ir spectroscopy / Leitner Jindřich, Mikulec Jan, Černý Cestmír // Collect. Czechosl. chem. Commun.— 1990.— 55, № 10.— С. 2432—2440.— Англ.

(Kp)

Паровая фаза в системах с Si—Cl и Si—Cl—H в равновесии с тв. кремнием проанализирована качественно посредством матрично-изоляц. ИКС. При 1300 К в системе с Si—Cl идентифицированы SiCl₄, SiCl₃ и SiCl₂, а в системе с Si—Cl—H идентифицированы молекулы HCl, SiCl₄, SiCl₃, SiCl₂, SiHCl₃ и SiH₂Cl₂. Т. о., найдено, что молекулы HCl, к-рые в соответствии с равновесными расчетами должны преобладать, вообще не идентифицируются при качеств. анализе. Не обнаружено и молекул SiCl₃, к-рые согласно равновесным расчетам должны присутствовать в заметных количествах.

В. Г. Юркин

(+3)

X. 1991, № 10

SiCl^+ (M 35886) 1991

Fisher Ellen R.,
Armentrout P. B.

(ΔH_f) J. Phys. Chem. 1991,
95(12), 4765-72.

(see SiCl_3^+ ; I)

Silly⁺

(DM 35886)

1991

Fisher E.R., Armentrout P.B.,

ΔH_f

J. Phys. Chem. 1991, 95,
N 12, 4765-4772.

SiCl_2^+

UM 35886

1991

Fisher E. R.,

Armentrout P. B.

$\Delta_f H$

J. Phys. Chem. 1991.

95, N 12. C. 4765-4772

( SiCl_3^+ ; I)

SiCl_3^+

Om 35886 1991

114: 254885v Reactions of oxygen(+), argon(+), neon(+), and helium(+) with tetrachlorosilane: thermochemistry of chlorosilanes (SiCl_X^+ ; $X = 1-3$). Fisher, Ellen R.; Armentrout, P. B. (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Phys.*

Chem. 1991, 95(12), 4765-72 (Eng). Reactions of O_2^+ , Ar^+ , Ne^+ , and He^+ with SiCl_4 are studied by using guided ion beam mass spectrometry. All reactions are found to be fairly efficient with thermal energy rate consts. that exceed 66% of the collision rate. The major products obsd. in the O_2^+ and Ar^+ reactions are SiCl_4^+ and SiCl_3^+ , while for the Ne^+ and He^+ reactions, the major product is SiCl^+ . Thermochem. derived from these SiCl_4 systems includes the detn. of $\Delta_f H(\text{SiCl}_3^+) = 99.8 \pm 1.6$ kcal/mol and $\Delta_f H(\text{OSiCl}_3^+) < 97$ kcal/mol from the O_2^+ system, and $\Delta_f H(\text{SiCl}_2^+) = 184.9 \pm 2.6$ kcal/mol and $\Delta_f H(\text{SiCl}^+) = 203.9 \pm 2.5$ kcal/mol from the Ar^+ system. The ionization energies $\text{IE}(\text{SiCl}_3) = 7.65 \pm 0.15$ eV, $\text{IE}(\text{SiCl}_2) = 9.81 \pm 0.10$ eV, and $\text{IE}(\text{SiCl}) = 6.79 \pm 0.24$ eV are also derived after consideration of other literature thermochem.

$\Delta_f H$

(15) ☒

C.A. 1991, 114, v 26

SiCl_2^+ , SiCl^+ (ΔH°)
 SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl (I)

SiCl_3^+

AM 35886

1991

20 Б3031. Реакции O_2^+ , Ar^+ , Ne^+ и He^+ с SiCl_4 ; термохимия SiCl_x^+ ($x=1-3$). Reactions of O_2^+ , Ar^+ , Ne^+ , and He^+ with SiCl_4 ; Thermochemistry of SiCl_x^+ ($x=1-3$) / Fisher E. R., Armentrout P. B. // J. Phys. Chem.— 1991.— 95, № 12.— С. 4765—4772.— Англ.

С помощью описанного авторами ранее масс-спектрометра с управляемым ионным пучком (// J. Chem. Phys.— 1985.— 83.— С. 166) изучены р-ции O_2^+ , Ar^+ , Ne^+ , He^+ с SiCl_4 в газ. фазе. В случае O_2^+ и Ar^+ главными продуктами р-ции являются SiCl_4^+ и SiCl_3^+ а в р-ции с Ne^+ и He^+ образуются гл. обр. SiCl^+ . Определены теплоты образования SiCl_3^+ ($99,8 \pm \pm 1,6$ ккал/моль), OSiCl_3^+ (< 97 ккал/моль), SiCl_2^+ ($184,9 \pm 2,6$ ккал/моль) и SiCl^+ ($203,9 \pm 2,5$ ккал/моль). Найдены энергии ионизации SiCl_3 ($7,65 \pm 0,15$ эВ), SiCl_2 ($9,81 \pm 0,10$ эВ), SiCl ($6,79 \pm 0,24$ эВ). А. А. Кирюшкин

А.А.

(+2) ☒

X: 1991, N 20

LiCl_3

[OM-36607]

1992

LiCl_3^+

Irikura K.K., Johnson R.D.
et al.,

ΔH_f

J. Phys. Chem., 1992,
96, 4306-4310

SiCl Su Ming-Der, Schlegel H. Bernhard/1993

10 Б3016. Вычисление теплот образования SiH_mCl_n ab initio методами молекулярных орбиталей. Heats of formation of SiH_mCl_n calculated by ab initio molecular orbital methods /Su Ming-Der, Schlegel H. Bernhard //J. Phys. Chem. .—1993 .—97, № 34 .—С. 8732—8735 .—Англ.

Строение и колебат. спектры хлорсиланов SiH_mCl_n моделированы ab initio с использованием теории возмущений МР и базиса 6—31 ГФ (d, p). Приведены $\Delta_f H$ (298 К, 1 атм, ккал/моль) SiCl (I) $36,5 \pm 1,5$; SiHCl $15,0 \pm 1,5$; SiCl_2 $-38,6 \pm 1,5$; SiH_2Cl $8,0 \pm 1,5$; SiHCl_2 $-34,0 \pm 1,5$; SiCl_3 $-75,8 \pm 1,5$; SiH_3Cl $-32,0 \pm 1,5$; SiH_2Cl_2 $-74,2 \pm 1,5$; SiHCl_3 $-116,8 \pm 1,5$. Расхождение $\Delta_f H$ (выч.) I с $\Delta_f H$ (эксперим.) $= 46 \pm 5 = \text{ккал/моль}$ требует пересмотра и нового определения $\Delta_f H$ I.

Л. А. Резницкий

$\Delta_f H$, расчет

(77) 21

X. 1994, № 10

SiCl_3

1993

Su Ming-Der,
Schlegel H. Bernhard.

ΔH_f ,
parum

J. Phys. Chem. 1993.
97, N34. C. 8732-8735.

(cell.  SiCl_3 ; I)

F: SiCl(n)

P: 1

1997

23B341. Теплоты образования SiCl[n]{+} для n=1-4. The heats of formation of SiCl[n]{+} for n=1-4 / Bauschlicher Charles W. (Jr), Partridge Harry // Chem. Phys. Lett. - 1997. - 276, 1-2. - С. 47-54. Англ.

С использованием приближения G2(B3LYP/MP2/CC) рассчитаны теплоты образования SiCl[n] и SiCl[n]{+} для n=1-4. Результаты для нейтр. соединений хорошо согласуются с результатами ранее проведенных расчетов и подтверждают вывод, что экспериментально полученные значения теплот образования для SiCl и SiCl[3] ошибочны. Расчеты показали, что эксперим. значение адиабатич. потенциала ионизации для SiCl[4] примерно на 7 ккал/моль больше, чем рассчитанное значение потенциала ионизации.

F: SiCl

P: 1

1997

23B341. Теплоты образования $\text{SiCl}[n]\{+\}$ для $n=1-4$.

The heats of formation of $\text{SiCl}[n]\{+\}$ for $n=1-4$ / Bauschlicher Charles W. (Jr), Partridge Harry // Chem. Phys. Lett. - 1997. - 276, 1-2. - С. 47-54. Англ.

С использованием приближения G2(B3LYP/MP2/CC) рассчитаны теплоты образования $\text{SiCl}[n]$ и $\text{SiCl}[n]\{+\}$ для $n=1-4$. Результаты для нейтр. соединений хорошо согласуются с результатами ранее проведенных расчетов и подтверждают вывод, что экспериментально полученные значения теплот образования для SiCl и $\text{SiCl}[3]$ ошибочны. Расчеты показали, что эксперим. значение адиабатич. потенциала ионизации для $\text{SiCl}[4]$ примерно на 7 ккал/моль больше, чем рассчитанное значение потенциала ионизации. Рассчитанные т-рные зависимости теплот образования, теплоемкостей и энтропий исследованных соединений представлены полиномиальными ур-нениями для интервала температур от 300 до 4000 К. Библ. 35.

F: SiCl(n){+}

P: 1

23B341. Теплоты образования SiCl[n]{+} для n=1-4.
The heats of formation of SiCl[n]{+} for n=1-4 /
Bauschlicher Charles W. (Jr), Partridge Harry //
Chem. Phys. Lett. - 1997. - 276, 1-2. - С. 47-54. -
Англ.

С использованием приближения G2(B3LYP/MP2/CC)
рассчитаны теплоты образования SiCl[n] и SiCl[n]{+}
для n=1-4. Результаты для нейтр. соединений хорошо
согласуются с результатами ранее проведенных
расчетов и подтверждают вывод, что экспериментально
полученные значения теплот образования для SiCl и
SiCl[3] ошибочны. Расчеты показали, что эксперим.
значение адиабатич. потенциала ионизации для
SiCl[4] примерно на 7 ккал/моль больше, чем
рассчитанное значение потенциала ионизации.
Рассчитанные т-рные зависимости теплот образования,
теплоемкостей и энтропий исследованных соединений
представлены полиномиальными ур-нениями для
интервала температур от 300 до 4000 К. Библ. 35.

1997

1997

F: SiCl₃

P: 1

23B341. Теплоты образования SiCl_n{+} для n=1-4. The heats of formation of SiCl_n{+} for n=1-4 / Bauschlicher Charles W. (Jr), Partridge Harry // Chem. Phys. Lett. - 1997. - 276, 1-2. - С. 47-54. Англ.

С использованием приближения G2(B3LYP/MP2/CC) рассчитаны теплоты образования SiCl_n и SiCl_n{+} для n=1-4. Результаты для нейтр. соединений хорошо согласуются с результатами ранее проведенных расчетов и подтверждают вывод, что экспериментально полученные значения теплот образования для SiCl и SiCl₃ ошибочны. Расчеты показали, что эксперим. значение адиабатич. потенциала ионизации для SiCl₄ примерно на 7 ккал/моль больше, чем рассчитанное значение потенциала ионизации. Рассчитанные т-рные зависимости теплот образования, теплоемкостей и энтропий исследованных соединений представлены полиномиальными ур-нениями для интервала температур от 300 до 4000 К. Библ. 35.

SiCl_n^+
 $n = 1-4$

1997

127: 323290e The heats of formation of SiCl_n^+ , for $n = 1-4$. Bauschlicher, Charles W. Jr.; Partridge, Harry (NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1997, 276(1,2), 47-54 (Eng), Elsevier. The heats of formation of SiCl_n and SiCl_n^+ , for $n = 1-4$, have been detd. using the G2(B3LYP/MP2/CC) approach. The results for the neutral systems are in very good agreement with previous work. High level calibration calcns. allow the authors to refine the G2-(B3LYP/MP2/CC) values. While the computed and exptl. IPs of SiCl_4 agree, the calcns. show that the adiabatic ionization potential is about 7 kcal/mol smaller than the accepted value. The temp. dependence of the heat of formation, heat capacity, and entropy are computed for 300 to 4000 K and fit to a polynomial.

$(\Delta_f H, S)$

C. A. 1997, 127, N 23

$\Delta_f H^\circ$

Exhor 7-5.

2007

$(\Delta_f H)$

"Thermodynamic properties of
octachlorotrisilane"

16^{ая} Междунар. конференция по химической
термодинамике в России, Суздаль,
16 июня, 2007

Abstracts: vol I, p 2/5-91

SiCl₂

1999

F: SiCl₂

P: 3

2B171. Состояния X{1}A[1], a{3}B[1] и A{1}B[1] [молекулы] SiCl[2]. Неэмпирические расчеты и моделирование спектров испускания. X{1}A[1], a{3}B[1], and A{1}B[1] states of SiCl[2]: ab initio calculations and simulation of emission spectra / Chau Foo-Tim, Wang De-Chao, Lee Edmond P. F., Dyke John M., Mok Daniel K. W. // J. Phys. Chem. A. - 1999. - 103, 25. - С. 4925-4932. - Англ.

Место хранения ГПНТБ России Структурные параметры, гармонические колебательные частоты и относительные энергии SiCl[2] (I) в основном состоянии X{1}A[1] и двух возбужденных электронных состояниях рассчитаны с использованием различных квантово-химических методов, включая методы связанных кластеров (CCSD(T)), КВ в варианте MR-CISD, вычислительные схемы Г-1 и Г-2. Теор. анализ спектров испускания I из двух рассмотренных возбужденных состояний проведен с использованием приближения МП2/6-311 ГФ (2df). Библ. 33.