

G-C-N

IC

3065

1898

$\text{LiCl} \cdot n \text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $n$ ;  $\text{OH}^\circ$ )

Bonnefoi M. J.,

C. r. Acad. sci., 1898, 127, 576

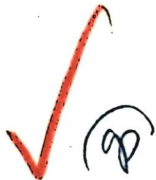
4

3088 ~~Varret-3~~  
Compt. rend. 121, 598 (1895).

1895

$\text{LiCN}$ ; p-p;  $\text{bH}_f^0$ ;

W 1



1901

3063

Bonnefoi

1. Ann. chim. phys. 23, 317 (1901)

$\text{LiCl}, \text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3, \text{LiBr} \cdot n\text{NH}_3,$

$\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{LiCl} \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (kp.  $\text{Hf}^\circ$ )

Circ. 500 M

314

1929

$\text{ZiCNS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZiCNS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fm)

J. Russ. Phys. - Chem. Soc., 1929, 61,  
939-45

Kostrovskii G. P

Be.

1929

3103

Simon *A.*, and Glauner

1. Z. anorg. Chem. 178, 177 (1929)

 $\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{LiCl} \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , $\text{LiBr} \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{LiJ} \cdot n\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $\text{LiJ} \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{LiBr} \cdot n\text{CH}_3\text{NH}_2$  (  $\text{kp}, \Delta \text{H}^\circ$  )

Circ. 500

M, *B**ecr 9-k*

$\text{LiCNS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( Ttr )

Iwase E.

Bull. Inst. Phys. Chem. Research  
( Tokyo ) 9, 541-3, (abstracts 52-3  
( in English ) published with Sci.  
Papers Inst. Phys. Chem. Research ( Tokyo )  
14, 257-9 (1930)

" Solubility of ...

Be

$\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

1931.

Bq-2281-IX

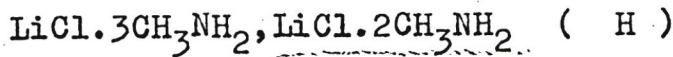
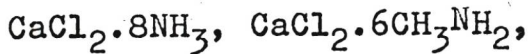
(T<sub>2</sub>)

Howells W. J.

J. Chem. Soc., 1931,  
3208-12..

IX - 1011

1931



Plank R., Vahl L.

Forsch. Gebiete Ingenieurw.,

Ausgabe A., 2, 11-8 (1931)

"The thermal properties of ...

$\text{LiCl} \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$

Hem - b. s. ke

M

LiCN ( Tm )

Lely J.A., Bijvoet J.M.

Rec.trav.chim.1942, 61, 244-52

"Crystal structure of ...

Be

313

1953

Li NHCH<sub>3</sub> ( $\Delta H_f$ )

Juza R., Hillenbrand E.,  
Z. anorg. und allgem. Chem.,  
1953, 273, 297-311

CA, 1954, 25044



M

|                |
|----------------|
| Ес . . . ф. н. |
|----------------|

1964

ВФ-Х-3522



Берман А.П., Ногоев К.,

Ж. неорганич. химии, 1964, 9,  
1423 - 1426.

LiCNS

ВФ-3594-X

1964

13 В9. Безводный роданид лития. Lée D. A. Anhydrous lithium thiocyanate. «Inorgan. Chem.», 1964, 3, № 2, 289—290 (англ.)

Путем нагревания смеси эквимол. кол-в  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{CNS}$  с последующим удалением из плава  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и растворением остатка в эфире получен  $\text{LiCNS} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (I). Десольватация I в условиях вакуума при  $25^\circ$  приводит к образованию  $\text{LiCNS}$  (II), т. пл. которого  $281^\circ$ ,  $\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$  при  $26^\circ$ . Теплота и энтропия плавления II равны соответственно  $5,0 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$  и  $9 \pm 2$  энтр. ед. на 1 моль; изменение объема при т-ре плавления равно  $2,58 \pm 0,02 \text{ мл/моль}$ . Разложение II начинается при  $400^\circ$ . Растворимость II при  $26^\circ$  в *n*-пропиламинe, втор-бутиламинe, Еп, Ру, 2-аминэтанолe, ацетонитрилe, фенилацетонитрилe, формамиде, N-метилформамиде, N-метилацетамиде, N,N-диметилацетамиде, *n*-диоксане, тетрагидрофуране, этиленгликоле, монометиловом эфире, диэтилкарбитолe, *o*-нитрофенетолe, гликоле, спиртах (от метанола до октанола), бензиловом

Р.м.

[X-3594]

X.1965.13

спирте, 1,3-пропандиоле, ацетоне 2,4-пентадионе, пропио-  
феноне, диизобутилкетоне, метилизопропилкетоне, сали-  
цилальдегиде, этилацетоацетате превышает 10 мг/мл. II  
нерастворим в N,N-диметиланилине-N-метилдифенила-  
мине, 2,5-диметилфуране, фенололе, о-ксилоле, о-нитрото-  
луоле, бензоле и петр. эфире.

---

Э. Раков

1964

$C_6H_2(NO_2)_3Li(mv) (\Delta H_f)$

Тривалова Н.М.,

Жетательным образованием неко-  
торых перхлоратов, хлоратов  
и пикратов (автореферат  
диссертации), ● Москва, 1964.

1964

$C_6H_2(NO_2)_3OLi(mv)$  (ΔH p-р-н.)

Яривалова Н.М.,

Экспериментальное  
перхлоратов, образование некоторых  
(авторское право) хлоратов и перхлоратов  
гексаметилена,  
Москва, 1964.

1967

(Bep - VI - 5738)

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{SnCl}_4)$  (Tm)

Reedijk J., Groeneveld W.L.,

Rec. Trav. Chim.  Pays-Bas, 1967,  
86 (12), 1103-26.

$\text{NH}_4[\text{CONH}_2\text{O}], \text{Li}[\text{CONH}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{NH}_3, 1410 \text{ 1968}$   
 $\text{Na}[\text{CONH}_2\text{O}], \text{K}[\text{CONH}_2\text{O}], \text{Rb}[\text{CONH}_2\text{O}], 916$   
 $\text{Cs}[\text{CONH}_2\text{O}], \text{Mg}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{NH}_3, \text{Ca}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot \text{NH}_3, \text{VI} 9249$   
 $\text{Sr}[\text{CONH}_2\text{O}]_2, \text{Ba}[\text{CONH}_2\text{O}]_2, \text{Pb}[\text{CONH}_2\text{O}], \text{Zn}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{NH}_3,$   
 $\text{Ni}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot 6\text{NH}_3, \text{Cu}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot 4\text{NH}_3, \text{Mn}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot 4\text{NH}_3,$   
 $\text{Ag}[\text{CONH}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{NH}_3 \text{ (6HF)}$

Bernard M. A., Bozel M.-M., 3  
 Bull. Soc. chim. France, 1968, N6, 2362-2366 (франц.)  
 Étude thermochimique de quelques carbonates

РИХ Лем., 1969 O. R. M. (ф) W  
 46831  
 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_7\text{O}_4$

Li (s) C<sub>32</sub>; S = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>P=O  $\bar{x}$  3941

Na(s)C<sub>27</sub>

Bp - 3941 -  $\bar{x}$

1968

Ginderow D., Letton R.,

Carbon, 1968, 5, 81-83

new graphite lamellar  
compounds

px 1969 15 48 4

EC ll (9)

V-6266

1968

$M(MeCN)_n^{mc} (M'Cl_4)_m$ , where  $M = B, Al,$   
 $Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Cu, Zn$  and  
(Tm)

Reedijk J., Groenveld W.L.,  
Recueil trav. chim.,

$LiC_2H_3N_2^{mc}$  1968, 87, 513-527  
Pmex, 1969, 7B153

5

$\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

1969

$\text{LiNO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

$T_m$

36347u Reaction of urea with lithium and ammonium nitrates. Bergman, A. G.; Shul'ga, N. A. (USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1969, 14(11), 3155-7 (Russ). Phase diagrams of the  $\text{LiNO}_3$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$  system are presented. The system forms: eutectic  $E_1$  at  $34^\circ$  and  $\text{LiNO}_3$  7 and  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  59 mole %; eutectic  $E_2$  at  $65^\circ$ , and  $\text{LiNO}_3$  32 and  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  22 mole %; peritectic point at  $81^\circ$  and  $\text{LiNO}_3$  19 and  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  38 mole %; and a transition point at  $87^\circ$  and  $\text{LiNO}_3$  30 and  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  4 mole %. Crystn. fields of  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , m.  $126^\circ$ , and

$\text{LiNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ , m.  $118^\circ$ , occupy 21 and 0.5% of the total crystn. surface, resp.

HMJR

+1

C.A.

1970.72.8

IX

CN, LiCN, RBCN, CsCN ( $\Delta H_f$ ) 1969  
CN<sup>-</sup> ( $\Delta H_{aq}$ ) 10 14

X 4635

Ladd M.F.C.

Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 1110  
2712-2717 (corr.)

Energetics of uni-electrovalent  
cyanides, and the distribution of  
charge on the cyanide ion.

Pure Chem. 1970

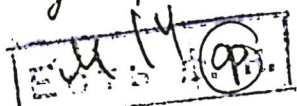
1251120



M (p) 10

$\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ;  $\text{Li}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ , 1970  
 $\text{Na}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ;  $\text{K}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ;  $\left( \Delta H_f^\circ \right)$   
 $\text{Rb}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ;  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$   $\bar{x} 50.11$   
 $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

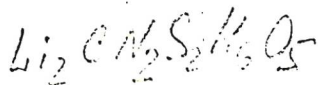
Bernard M. A., Bushnot A., Decker N.,  
 Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, № 7, 2475-8 (оранж.)  
 Metallic glycinates. III. Thermochem-  
 istry of Group IA and IB glycinates.



Li<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>O<sub>2</sub>  
 CA 1970, 73, N26, 1344846

$\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NH}_2\text{CSNH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (cong. group) 1970  
Udupa M.R., Aravamudan G.,  $\bar{x}^w 4795$   
Cure. Sci., 1970, 39, N° 4, 84-5 (anus.)

System lithium sulfate - thiourea -  
water at 30°.



7

Ec - φ. H.

B Ⓢ



CA, 1970, 72, N22, 11530/c

1: CNS

Услови. мет; их сог: - перико 1972  
раны, амммакати, мноуа-  
намы, залоренды (опаз) Li

Gill D.S., Lingla J.P., A-1979

Paul R.C., Narula S.P.,

J. Chem. Soc. Dalton Trans.,

1972, N4, 522-24

св. апу

B (P)

Ca 72

LiNCS - NH<sub>3</sub>

BP - 7583-X

1972.

143960p Thermodynamic and physical properties of ammonia-lithium thiocyanate system. Macriss, Robert A.; Punwani, Dharamvir; Rush, William F.; Biermann, Wendell J. (Inst. Gas. Technol., Chicago, Ill.). *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17(4), 443-6 (Eng). Vapor pressure data obtained in the concn. range of 40 to ~60 wt. % LiNCS in NH<sub>3</sub> and for pressures of 15-200 psia show extremely high neg. deviations from Raoult's law. The data were used to compute heats of vaporization from these solns. Viscosity data were obtained at 75-200°F and concns. to ~60 wt. % salt. The data fit Andrade's equation and produce straight lines amenable to extrapolation to higher temps. The ds. of the solns. were also measured.

T.g. eute-  
ma :

C.A. 1972. 77. N22.

LiCN  
LiNC

Clementi E;  
et al

1973.

(do) "J. Chem. Phys"  
1973, 58, N 6, 2460-66.

● (cu LiCN; III)

Li-N

Li-opram

B9p-7925-X

1973

# 35764k Anomalous specific heat in ferroelectric lithium ammonium tartrate monohydrate. Makita, Yasuharu; Wada, Kiyoshi (Fac. Sci., Sci. Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *J. Phys. Soc. Jap.* 1973, 34(4), 1111 (Eng). The excess heat capacity

obsd. for the title ferroelec. at 80-100°K was related to a 2nd-order transition. The estd. entropy and heat of the transition were  $\Delta S = 0.47$  cal/mole degree and  $\Delta Q = 42$  cal/mole, resp.

Cp;  $\Delta S_{t2}$

$\Delta H_{t2}$

C.A. 1973, 79 N6

Subs.

$\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

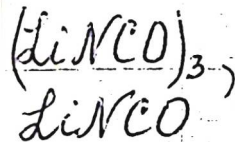
ВФ-7925-Х/1973

21 Б620. Аномальная теплоемкость ферроэлектрика  $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Makita Yasuharu, Wada Kiyoshi. Anomalous specific heat in ferroelectric  $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . «J. Phys. Soc. Jap.», 1973, 34, № 4, 1111 (англ.)

В интервале 80—220° К измерена теплоемкость  $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и обнаружено фазовое превращение второго рода. Теплота превращения оценена в 42 кал/моль, а энтропия в 0,47 э. е. Теоретич. расчет энтропии превращения по ур-нию  $\Delta S = 2\pi p_s^2 / c$  (1), (где  $p_s$  — поляризация,  $c$  — константа Кюри) дал величину  $\Delta S = 0,29$  э. е. Предполагается, что причиной расхождения являются как неточное определение величины  $p_s$ , так и неточность уравнения (1). П. М. Чукуров

(Ср)

Х. 1973 № 21



В99-8016-X

1973

4 В9. Получение и термическое разложение циануратов лития. Простой метод получения безводного цианата лития. Nachbauer E., Schöber W. Darstellung und thermische Zersetzung von Lithiumcyanuraten. Eine einfache Methode zur Gewinnung von wasserfreiem Lithiumcyanat. «Monatsh. Chem.», 1973, 104, № 2, 538—544 (нем.; рез. англ.)

Взаимодействием  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) с  $(\text{HNCO}_3)$  (II) в мол. отношении 1:1 в н-бутаноле при комн. т-ре получен  $\text{LiH}_2(\text{NCO}_3)$  (III). Р-ция I с II в мол. отношении 2:1 при т-ре кипения приводит к образованию  $\text{Li}_2\text{H}(\text{NCO}_3)_3$  (IV). При взаимодействии I и II в мол. отношении 3:1 в н-бутаноле и тетрагидрофуруриловом спирте при т-ре кипения приводит лишь к образованию смеси III и IV. Изучение твердофазной р-ции I или  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (V) с II методами ДТА, ТГА и ИК-спектроскопии до  $650^\circ$  в среде  $\text{N}_2$  указало, что уже в процес-

( $T_m$ )

$= 490^\circ\text{C}$

X/977A/4

се перетирания исходных в-в при комн. т-ре образуются III и IV. При нагревании до  $150^{\circ}$  из циануратов Li в смеси присутствует лишь IV. При  $400-50^{\circ}$  III и IV переходят в  $(\text{LiNCO})_3$  (VI), устойчивый до  $550^{\circ}$ . Термолиз VI при  $550^{\circ}$  приводит к образованию продукта, на 84—86% состоящего из  $\text{LiNCO}$  (VII) и 14—16% V. Отделение VII от V произведено экстракцией его в EtOH с последующей отгонкой EtOH в вакууме или высаливанием из р-ра  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Чистота образующегося VII  $\geq 99\%$ , т. пл.  $490^{\circ}$ . При нагревании  $>500^{\circ}$  VII разлагается на V, LiCN,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Для получения VII можно использовать также термолиз IV, однако в этом случае на 2 эквивалента VII образуется 1 эквивалент HNCO.

М. Б. Варфоломеев

X-8554

1974

$\text{Li SCN} \cdot \text{L}$ ,  $\text{Li SCN} \cdot 2\text{L}$ , ( $\text{L} = [\text{Me}_2\text{N}]_3\text{P}$ )  
(Tm)

Luehrs D.C., Kohut G.P.,  
J. Inorg. and Nucl. Chem.,  
1974, 36, N7, 1459-1460.  
Hexamethylphos. phosphoramide solvates  
of...

X-8554

1974

$\text{LiNO}_3 \cdot \text{L}$  (Tm);  $\text{L} = [\text{Me}_2\text{N}]_3\text{PO}$

Luehrs D.C., Kohut G.P.,

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1974,  
36, N7, 1459-60.

Hexamethylphosphoramide solvates of ...

LiSCN [unrecd A-3845] 1973

Kerridge D.H.

(Tim) Adv. Molten Salt Chem  
Vol 3. New-York - London,  
1975, 249-73

The chemistry of thiocyanate

LiCN

\*4-10066

1975

3 Б1054. Энергии диссоциации цианидов щелочных металлов. Mulvihill Juliet N., Phillips Leon F. Dissociation energies of alkali metal cyanides. «Chem. Phys. Lett.», 1975, 33, № 3, 608—611 (англ.)

Методом пламенной фотометрии определены константы равновесия газовых р-ций  $M + HCN \rightleftharpoons MCN + H$  ( $M = Li, Na, K, Rb$  и  $Cs$ ) при  $t_{ре} 1500^\circ K$ . По 3-му закону вычислены энтальпии  $\Delta H_1^0$  (р-ции 1) и энергии диссоциации  $D_0^0$  ( $M-CN$ ) для  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  соотв.  $2 \pm 9$  и  $497 \pm 22$ ;  $24 \pm 9$  и  $474 \pm 22$ ;  $2 \pm 9$  и  $497 \pm 22$ ;  $12 \pm 9$  и  $487 \pm 22$ ;  $-2 \pm 9$  и  $501 \pm 22$  кдж/моль. Полученные результаты находятся в противоречии с лит. данными.  
М. В. Коробов

(20°)

BT-9156

X1976 N3

(44)

IX

$\text{Li} \cdot \text{MeOH}$ ;  $\text{Li} \cdot \text{HCONH}_2$ ;  $\text{HCONHCH}_3 \cdot \text{Li}$ ; (Kp) 1975

Nakamura Toshio X-9268

Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, 48, NS, 1447-1451 (ann.)

The complexing of the lithium ion in acetonitrile with other solvents. Investigation by the use of a cationsensitive glass electrode.

PJH XUSA, 1975

23B35

( B (9) )

LiCN ( $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_f$ )

BX-468 1977

$CN^-$  ( $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_{aq}$ )

M-17506

Jenkins H.D.B., Pratt K.F., Waddington T.C.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1977, 39, N2, 213-220 (ann.)

Lattice potential energies of orthorhombic and cubic cyanides of the alkali metals. Enthalpy of formation,  $\Delta H_f^\circ(CN)(g)$  and solvation,  $\Delta H_{sol}^\circ(CN)(g)$  of gaseous cyanide ion. Experimental determination...

PH Xuon, 1977

B M (ab)

h25  
To the Lib

1978

$\Delta H^\circ$  ( $H_3NK^+$ ,  $C_2H_5NH_2K^+$ ,  $(CH_3)_2NHK^+$ ,  
 $(CH_3)_3NH^+H_2OK^+$ ,  $(CH_3)_2OK^+$ ,  $CH_3CNK^+$ ,  
 $H_3NLi^+$ ,  $CH_3NH_2Li^+$ ,  $(CH_3)_2NHLi^+$ ,  $(CH_3)_3NLi^+$ ,  
 $H_2OLi^+$ ,  $(CH_3)_2OLi^+$ ,  $CH_3CNLi^+$ )  $\underline{BX-1344}$

Kolbman P.

Chem. Phys. Lett, 1978, 55, w3, 555-559 (see  
 Theoretical studies of the  $K^+$  affinities  
 of bases: a comparison of  $K^+$  and  $Li^+$   
 affinities. 12

Proc. Roy. Soc. 1972, 100, 129

10, w (7)

$\text{LiH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{COLi}^+$ ,  $\text{HCNLi}^+$ ,  
 $\text{MeOHLi}^+$ ,  $\text{Me}_2\text{OLi}^+$ ,  $\text{NH}_3\text{Li}^+$ ,  $\text{MeNH}_2\text{Li}^+$ ,  $\text{Me}_3\text{NLi}^+$ ,  
 $\text{Me}_2\text{NHLi}^+$  (A.G., T.S.)

1978

BX-1138

Woodin R.I., Beauchamp J.L.

J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, No. 2, 501-503 (4pp.)

Binding of  $\text{Li}^+$  to Lewis bases in the gas phase. Reversals in methyl substituent effects for different reference acids.

RH Xuon, 1978

145917

M, 10 (CP)

1979

LiSCN

LiAsF<sub>6</sub>

LiCl

LiBr

LiY

(Kc)

(+4)

X

2.1979.11.15

19 Б1435. Исследование электропроводности солен-  
лития в ацетонитриле при 25°. Hopkins Harry P.,  
Jahagirdar D. V., Norman Alan B. Conductan-  
ce studies on lithium salt-acetonitrile solutions at 25° C.  
«J. Solut. Chem.», 1979, 8, № 2, 147—155 (англ.)

При 25° и изменении концентрации солей от  $0,1 \cdot 10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  М определена и табулирована электропровод-  
ность (Эп) р-ров LiCl (I), LiBr (II), LiI (III), LiSCN  
(IV), LiAsF<sub>6</sub> (V) и NaPh<sub>4</sub>B (VI) в безводн. ацетонит-  
риле. Установлено, что для III, V и VI константы ион-  
ной ассоциации ( $K_A$ ) малы. Для этих солей данные по  
Эп описываются теор. ур-нием Фуосса—Онзагера. По  
ур-ниям Фуосса значения  $K_A$  для I, II и IV найдены  
равными 3500, 150 и 1730 М<sup>-1</sup>. Предельная эквива-  
лентная Эп уменьшается в ряду IV > V > III > II > I,  
т. е. чем меньше анион, тем более высокий эффектив-  
ный ионный радиус он имеет. Обсуждены закономер-  
ности сольватации анионов молекулами ацетонитрила.

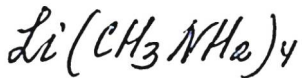
В. В. Сергиевский

МХ (М = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, NH<sub>4</sub>, | 1979  
CO<sub>2</sub>; Х = F, Cl, Br, I, CNS, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, BrO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>,  
SeO<sub>4</sub>, SeO<sub>3</sub>) (Пр.) ВХ - 1910

Кулюк В.Н., Кулешова О.М.  
Томск. ун-т, Томск, 1978, Ис. Рукопись деп. в  
ОИЦТЭХИЛ г. Черкассы 5 февр., 1979. N 2359/79 Дн)  
Оуснка производства растворяющих для хорошо  
растворимых солей.

РЖ Хим., 1979  
1061276 Ден

В (ф)



1980

9 Б709. Термодинамические свойства соединения «растянутого» металла — тетракисметиламинлития (0). Buntaine J. R., Sienko M. J. Thermodynamic data for the expanded-metal compound tetrakis-methylamine-lithium(0). «J. Less-Common Metals», 1980, 76, 1—6 (англ.)

$$T_m; \Delta H_m$$

Методом дифференциального термич. анализа исследованы термодинамич. св-ва системы Li — метиламин (I). Р-рением металлич. Li в I получены образцы «растянутого» металла, содержащие 1,0; 10,0; 14,6; 16,4; 18,0 и 19,7 моль.% Li. В интервале 77—300 К изучено поведение этих образцов при нагревании со скоростью 1 град/мин. Установлено, что в термограммах всех образцов на кривых ДТА наблюдаются 3 эндозффекта, 2 из к-рых при  $t$ -рах 144,8—145,2 К и 153,0—155,8 К очень остры. Эндозффект при  $\sim 145$  К объяснен либо фазовым переходом в тв. образцах, либо разложением.

X. 1981 № 9

сеч Li-I

$\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$  (II) до тв. Li и I. Эндоэффект при  $\sim 154$  К обусловлен плавлением либо смеси Li с I, либо II. Третий эндоэффект, наблюдаемый в интервале 160—180 К, объяснен инконгруэнтным плавлением избытка I. Определены энтальпии эндоэффектов при 144,8 и 154,3 К для II, равные  $1,5 \pm 0,4$  и  $2,0 \pm 0,4$  кДж/моль. Эти величины сопоставлены с энтальпиями плавления Li,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  и отмечено, что в структуре II сохраняется ближний порядок при плавлении.

П. М. Чукуров

$(\text{LiNCS})_2$

1980

✓ 7 Б1476. Изучение ассоциации ионов в апротонных растворителях методом колебательной спектроскопии. IV. Коэффициенты активности и термодинамические характеристики димеризации LiNCS в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Chabanel M., Paoli D. Etude vibrationnelle des associations ioniques dans les solvants aprotique. IV. — Coefficients d'activite et grandeurs thermodynamiques de dimerisation de LiNCS dans des solvants de basse constante dielectrique. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1980, 77, № 10, 913—918 (франц.; рез. англ.)

Методами ИК- и КР-спектроскопии при т-ре 25° изучено состояние LiNCS в диэтил- (I) и диметилкарбонатах (II), а также в бутилацетате (III) в зависимости от конц-ии соли (C) и диэлектрич. проницаемости (D) среды. Показано, что LiNCS в I—III существует в виде ионных пар (ИП), к-рые поглощают в области

К димериз,

Δв дим, ΔH димер,  
ΔS димер.

Х. 1981 № 4

от 2063 до 2074  $\text{см}^{-1}$ , и димеров, поглощающих в области от 2027 до 2038  $\text{см}^{-1}$ . Определены константы димеризации  $\text{LiNCS}$  ( $K_D$ ), свободные энергии ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) димеризации. Значения  $K_D$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  (КДж/моля) и  $\Delta S$  (э. ед.), полученные экстраполяцией к состоянию бесконечно разбавленного р-ра, для I равны соотв. 5,1; -9,7; 0 и 33; для II соотв. 8; -5,7; 10 и 51; для III соотв. 3,7; -3,2; 9 и 40. Положит. знак  $\Delta S$  свидетельствует о разрушении сольватных оболочек ИП в процессе димеризации. Коэф. активности ИП снижаются с увеличением  $S_{\text{ИП}}$  и с уменьшением  $D$ . Сольватные числа для ИП составляют 3—4. Результаты, полученные методами ИК- и КР-спектроскопии, удовлетворительно согласуются с данными измерений  $D$ .

Д. А. Федосеев

Li - CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

1980

93: 246354d Phase diagram of the lithium-methylamine system. Hagedorn, R.; Lelieur, J. P. (Lab. Etud. Surf. Interfaces, CNRS, 59046 Lille, Fr.). *J. Phys. Chem.* 1980, 84(26), 3652-4 (Eng). DTA expts. are reported for the Li-MeNH<sub>2</sub> system at temps. between liq.-nitrogen and room temp. A compd. exists between Li and MeNH<sub>2</sub>. Comparisons with the Li-NH<sub>3</sub> system are made.

page 26.  
graph.

C.A.B. 1980. 93 N 26

LiNCO

1980

NaNCO

KNCO

$\Delta G^\circ$ ;  $\Delta H^\circ$

(+2)  $\square$

X. 1980 N 19

19 Б1476. Изучение ионной ассоциации в апротонных растворителях методом колебательной спектроскопии. III. Термодинамические параметры ассоциации ионов цианатов щелочных металлов в ионные пары в диметилсульфоксиде. Rappou J., Chabanel M. Etude vibrationnelle des associations ioniques dans les solvants aprotiques. III Grandeurs thermodynamiques d'association a l'etat de paires d'ions des cyanates alcalins dans le dimethylsulfoxyde. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1980, 77, № 3, 201—204 (франц.)

Методом ИК-спектрофотометрии в интервале т-р от 18 до 70° получены термодинамич. параметры образования ионных пар (IP)  $M^+ - NCO^-$ , где  $M = Li, Na, K$ , в ДМСО. Константы образования IP ( $K$ , моль<sup>-1</sup>) станд. свободная энергия, ( $\Delta G^\circ$ , кДж/моль), энтальпия ( $\Delta H^\circ$ , кДж/моль) и энтропия ( $\Delta S$  э. е.) для LiNCO равны  $110 \pm 10$ ,  $-11,6 \pm 0,3$ ,  $1,2 \pm 0,1$  и  $43 \pm 4$  соотв.; для NaNCO  $46 \pm 5$ ,  $-9,5 \pm 0,3$ ;  $3,2 \pm 0,5$ ;  $43 \pm 5$  соотв.; для KNCO  $16 \pm 4$ ;  $-6,9 \pm 0,8$ ,  $0,5 \pm 1,5$  и  $25 \pm 5$  соотв.

Обсуждается возможная структура IP (контактные или расчлененные р-рителем). Показано, что р-ция ассоциации имеет атермич. характер и м. б. описана на основе схемы предпочтительной сольватации в 1-й координац. сфере катиона:  $M^+$ ,  $n\text{DMCO} + \text{OCN}^- = M^+ \cdot \text{NCO}^- \cdot (n-1) \text{DMCO} + \text{DMCO}$ .

Д. А. Федосеев

LiCN

1981

фазов. переход

/ 95: 156769e On the phase transition in alkali cyanides. De Raedt, B.; Binder, K.; Michel, K. H. (Inst. Festkoerperforsch., KFA-Juelich, D-5170 Juelich, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(6), 2977-86 (Eng). The phase transition in alkali cyanides is studied starting from a Hamiltonian contg. a bilinear coupling term between translational and rotational degrees of freedom, thus leading to an effective rotational interaction. The problem can be reformulated in terms of elasticity theory and the effective rotational interaction then becomes an interaction between elastic dipoles. The phase transition is of 1st order. The long range nature of the elastic dipole forces which would lead to a shape dependence of the system for monodomain samples is responsible for the breakup of the ordered phase into domains.

⊗ (+4)



NaCN, KCN, RbCN,  
LiCN

C.A. 1981, 95, N18.

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4$  [Оммух 14465] a" 1982  
"

мозжотелне-  
ратн.  
магнитн.  
восприим-  
чивостъ.

Stacy A.M., John-  
son D.C., et al.,  
J. Chem. Phys., 1982,  
76, n8, 4248-4254

$\text{Li}_2\text{NC}$

1983

Wu C. H.

непрод-  
геномер.  
Характер-  
примечен

Ber. kernforschungsan-  
lage Jülich, 1983,  
N 1878, 113 pp., ill.

(cer.  $\text{Li}_2\text{H}$ ; I)

LiNC(2)  
Li<sub>2</sub>NC(2)

1983

Wu C. H.

meruog. Ber. Kernforschung-  
sanlage Juelich  
cb-ba 1983, Juel - 1878, 47 pp.

(see: LiH(2); I)

LiNC

1983

Wu C. H.

перво-  
степен.  
характер-  
истики

Ber. Kernforschungsan-  
lage Jülich, 1983,  
N 1878, 113 pp., ill.

(car. Li<sub>2</sub>H; I)

[Om. 23032]

1985

(LiNCS)<sub>4</sub>  
aq

Kim Y.H., Paoli D.,  
Chabanel M.,

memoir-  
cb-ba

C. r. Acad. Sci., 1985,  
ser. 2, 301, N 15,  
1113-1115, 1117-1118

$\text{CH}_2\text{Ndi}$

DM. 24002

1986

Armstrong D.R., Walker  
G.T.,

Электрон.  
структ.

J. Mol. Struct. Theochem,  
1986, 137, N 3-4, 235-  
- 261.

LiSCN

1990

) 9 БЗ174. Калориметрическое и спектроскопическое изучение растворов LiSCN в апротонных растворителях. Calorimetric and spectroscopic studies of LiSCN solutions in aprotic solvents / Góralski P., Tanlewska-Osińska S., Le Goll D., Chabanel M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1990.— 86, № 18.— С. 3103—3106.— Англ.

В области т-р 5—45° С с использованием изопериболич. калориметра определены энтальпии р-рения ( $\Delta_{sol}H$ ) LiSCN (I) в таких слабополярных апротонных р-рителях, как ГМФА, ДМСО, ДМФА, пропиленкарбонат (ПК) и ацетонитрил (АН) при конц-ях I 0,002—0,2 Мл, а также энтальпии разбавления р-ров. Методом ИК-спектроскопии в обл. 2000—2100 см<sup>-1</sup> определены константы равновесия и энтальпии ионной ассоциации I в ПК и АН. Методом Крисса и Коббле получены станд.  $\Delta_{sol}H^0$  в сильно ионизирующих ГМФА и ДМСО. Объединение спектральных и калориметрич. данных позволило рассчитать  $\Delta_{sol}H^0$  в трех других р-рителях, где ионная ассоциация особенно сильна. Величина  $\Delta_{sol}H^0$  зависит, гл. обр., от основности растворителя.

Л. В. Арсеенков

(Л. В. Арсеенков)

X. 1991, № 9

LiSCN

1990

113: 219090q Calorimetric and spectroscopic studies of lithium thiocyanate solutions in aprotic solvents. Goralski, Pawel; Taniewska-Osinska, Stefania; Le Goff, Didier; Chabanel, Martial (Dep. Phys. Chem., Univ. Lodz, 91-416 Lodz, Pol.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990, 86(18), 3103-6 (Eng). By using a calorimetric method, enthalpies of soln. of LiSCN in five weakly polar aprotic solvents [HMPA, DMSO, DMF, propylene carbonate (PC) and acetonitrile (MeCN)] were detd. IR spectroscopy in the range 2000-2100  $\text{cm}^{-1}$  was applied to the detn. of equil. consts and enthalpies of ionic lithium thiocyanate assocn. in PC and in MeCN. The std. enthalpies of soln. ( $\Delta H_s^\circ$ ) in the highly ionizing solvents, HMPA and DMSO, were obtained by the Criss and Cobble method. Connection of the spectroscopic and calorimetric data also enabled the calcn. of  $\Delta H_s^\circ$  in the other three solvents where ion pairing occurs to a large extent. The std. enthalpy of soln. of LiSCN depends mainly on the basicity of the solvent.

( $\Delta H_s^\circ$ )

C.A. 1990, 113, N24

LiCN

DM 35-634

1991

23 Б3027. Термодинамические следствия тройной изомерии в системе LiCN On the thermodynamic consequences of the threefold isomerism in the LiCN system Slanina Z., Adamowicz L. // Thermochim. acta.— 1991.— 184, № 1.— С. 109—116.— Англ.

Теоретически исследовано влияние изомерии на термодинамику системы LiCN. Система LiCN рассматривается как равновесная смесь трех изомеров: изоцианида лития LiNC (I), мостиковой Т-образной структуры — LiCN(T) (II) и цианида лития — LiCN (III). Обсуждены возможные структуры, энергетика, относит. устойчивость изомеров и эффекты их взаимодействия. Наименее устойчивым изомером является III. При низких т-рах преобладает I, а при умеренных и высоких т-рах I и II присутствуют в равновесной смеси в сравнимых кол-вах, в то время как III присутствует в очень малых кол-вах. С использованием двух различных подходов рассчитаны вклады изомеров в термодинамич. св-ва системы LiCN. Изомерный вклад в теплоемкость при

(Кр, цомерии)

Х. 1991, № 23

постоянном давл. показывает типичную т-рную зависимость с явным максимумом при низких т-рах. Кратко обсуждена роль структурной гибкости при рассмотрении термодинамич. следствий изомерии. В. Ф. Байбуз



LiSCN

1991

13 Б3151. Специфические взаимодействия между катионами и анионами в протофобных апротонных растворителях. Образование ионных тройников и более высоких агрегатов из роданидов лития и трибутилламмония. Specific interaction between anions and cations in protophobic aprotic solvents: Triple-ion and higher aggregate formation from lithium and tributylammonium thiocyanates / Hojo M., Mivauchi Yoshihiro, Tanio Atsuhiko, Imai Yoshihiko // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1991.— 87, № 24.— С. 3847—3852.— Англ.

(Kc)

При 25° С измерена электропроводность р-ров MSCN ( $M = \text{Li}$  и  $\text{Bu}_3\text{NH}$ ) различной конц-ии (C) в ряде протофобных апротонных р-рителей: нитробензоле, бензонитриле, ацетонитриле, нитрометане и пропиленкарбонате. На основе эксперим. данных изучено образование, наряду с ионными парами, ионных тройников (ИТ) и квадруполь (КВ). С учетом поправки на коэф. активности ионов рассчитаны и табулированы

X.1992, N13

константы образования ионной пары ( $K_1^a$ ):  $M^+ + SCN^- \rightleftharpoons MSCN$ ; симм. ИТ (соотв.,  $K_2^a$  и  $K_3^a$ ):  $2M^+ + SCN^- \rightleftharpoons (M^+)_2SCN^-$  и  $M^+ + 2SCN^- \rightleftharpoons M^+(SCN^-)_2$  ( $K_2^a = K_3^a$ ) и КВ (соотв.,  $K_4^a$  и  $K_5^a$ ):  $(M^+)_2SCN^- + SCN^- \rightleftharpoons (SUSCN)_2$  и  $M^+ + M^+(SCN^-)_2 \rightleftharpoons (MSCN)_2$  ( $K_4^a = K_5^a$ ). Изучено влияние отношения  $\Lambda_T/\Lambda_0$  на электропроводность, где  $\Lambda_T$  и  $\Lambda_0$  — соотв., мол. проводимости ИТ и простых ионов при бесконечном разбавлении. Обнаружено заметное увеличение образования ИТ из  $LiSCN$  в нитрометане:  $K_1^a = 5,5 \cdot 10^4$ ;  $K_2^a = K_3^a = 8,0 \cdot 10^7$  и  $\Lambda_T/\Lambda_0 = 0,4$  (с учетом изменений ионной атмосферы и вязкости). При увеличении конц-ии соли образуется КВ, на что указывает исчезновение минимума на кривой  $\Lambda - C^{1/2}$ . Степень образования ИТ из  $n-Bu_3NHSCN$  гораздо ниже, чем из  $LiSCN$ , а образование КВ вообще не обнаружено в изученных р-рителях. Образование ИТ  $(Li^+)_2SCN^-$  подтверждено спектрофотометрич. методом.

И. Е. Кузинец

$\text{Li}^+, \text{NCH}$

1991

Musaev D.F., Leskin M.  
et al.,

жермел

көрмөкчүлүк

Zh. Neorg. Khim -  
1991, 36 (11), 2889-94.

(see. HCN; ● I)

LiCN

1991

115: 148857y On the thermodynamic consequences of the threefold isomerism in the lithium cyanide system. Slanina, Zdenek; Adamowicz, Ludwik (Max-Planck-Inst. Chem., W-6600 Mainz, Fed. Rep. Ger.). *Thermochim. Acta* 1991, 184(1), 109-16 (Eng). The LiCN system which was recently characterized computationally, is considered to be an equil. mixt. of three isomeric species (lithium isocyanide, a bridged species and lithium cyanide). While the isocyanide prevails at low temps., at moderate and higher temps. the isocyanide and bridged species can exhibit comparable stability or even stability interchange. The overall std. heat capacity at const. pressure shows a clear temp. max.; the isomeric enhancement of heat

(lp)

C.A. 1991, 115, N14

not found

Li SCN

Om. 36 770

1992

Защитов М.М., Аминов А.Р.  
и др.,

Тет,  
(УК-спектры) Укр. хим. журн. 1992,  
58, №9, 711 - 721.

LiCN

1992

Jenkins Harry,  
Donald B.

$\Delta_f H^\circ$

Z. Phys. Chem. (Munchen)  
1992. 177, N 2. C. 157-171,

(cor.  NaCN; I)

$\text{Li}-\text{CN}-\text{H}-\text{H}$   
 $\text{LiNH}(\text{CH}_3)_2$   
и др.

термическ  
разложение

X. 1995, N 3

1994

З БЗ063. Термическое разложение амидов лития: исследование методом матричной изоляции. Thermal decomposition of lithium amides: A matrix isolation investigation / Withnall Robert, Dunkin Ian R., Snaith Ronald // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1994. — № 9. — С. 1973—1977. — Англ.

Методом матричной изоляции в комбинации с ИК-спектроскопией исследованы р-ции и продукты термич. разложения амидов лития. Термич. разложение диметиламида лития, диэтиламида лития и диизопропиламида лития происходит, по-видимому, через механизм отщепления гидрида лития с образованием N-метиленметиламина, N-этилиденэтиламина и N-изопропилиденизопропиламина соотв. Дибензиламид лития разлагается путем разрыва связей углерод—азот и углерод—углерод, давая толуол и бензол. Бис(триметилсилил)амид лития испаряется при т-рах выше 70° С без разложения. В. Ф. Бабуз

1995

F: Li<sub>2</sub>CN

P: 1

8Б1277. Структура молекулы Li[2]CN и ее стабильность. Изучение экспериментальными и неэмпирическими методами. Structure and stability of the Li[2]CN molecule. An experimental and ab initio study / Kudo Hiroshi, Hashimoto Masashi, Yokoyama Keiichi, Wu C. H., Dorigo Andrea E., Bickelhaupt F. Matthias, Von Rague Schleyer Paul // J. Phys. Chem. - 1995. - 99, N 17. - С. 6477-6482. - Англ. Место хранения ГПТБ Молекулы

Li[2]CN обнаружены методом МС с эффузионной ячейкой Кнудсена. Измерены ПТ ионизации и энергия диссоциации LiNC-Li, равная 32,7'+'3,3 ккал/моль. Расчетное значение энергии диссоциации этой связи составляет 24,4 ккал/моль. Предпочтительная структура имеет симметрию C[s] и лучше всего описывается как соль катиона Li[2]{+} и аниона CN{-}. Библ. 30.

Р. Ж. Х. N8, 1996

Li<sub>2</sub>CN      Hiroshi Iwado, Masashi  
Hashimoto. et al.,

1996

Thermodyn. Stability and Op-  
timized Structures of Hy-  
(u.n., D<sub>0</sub>, T) pervalent Molecules M<sub>2</sub>CN  
(M = Li, Na, K)

14th IUPAC

Chemical Thermo

Conference on

dyn. Abstracts.

Osaka, 1996, p. 207

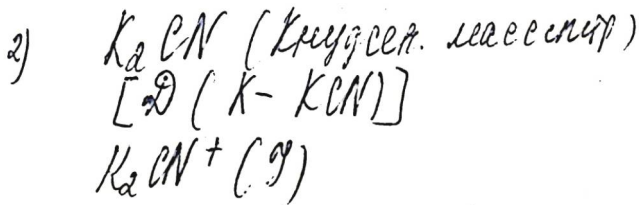
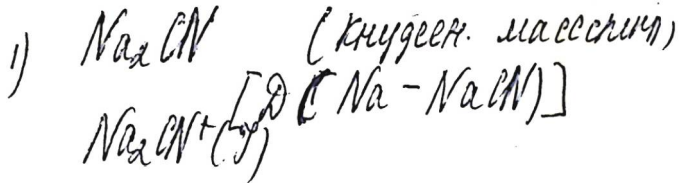
Li<sub>2</sub>CN

Кнудсен-  
масс-спектр.

Li<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>(g) Δ  
Li<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>(g) (Li-Li)

C. A. 1997, (12)  
127, N 22

1997  
127: 311606z Thermodynamic stability and optimized structures of hypervalent molecules M<sub>2</sub>CN (M = Li, Na, K). Kudo, Hiroshi; Hashimoto, Masashi; Yokoyama, Keiichi; Wu, C. H.; Schleyer, P.v. R. (Department of Chemistry, School of Science, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan). *Thermochim. Acta* 1997, 299(1-2), 113-121 (Eng), Elsevier. The hypervalent M<sub>2</sub>CN (M = Li, Na, K) mols. have been detected in the vapor at elevated temps. over mixts. of alkali metals and sodium cyanide by means of Knudsen-effusion mass spectrometry. The exptl. obtained ionization energies were IP(Li<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>) = 5.4 ± 0.2 eV, IP(Na<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>) = 4.9 ± 0.2 eV, and IP(K<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>) = 4.0 ± 0.2 eV, agreeing well with the theor. values 5.13, 4.66 and 3.7 eV, resp., calcd. for the vertical ionization. The energies of dissocn. into MCN and M were D<sub>0</sub><sup>o</sup>(LiNC-Li) = 137 ± 14 kJ/mol, D<sub>0</sub><sup>o</sup>(NaCN-Na) = 104 ± 14 kJ/mol, and D<sub>0</sub><sup>o</sup>(KCN-K) = 81 ± 8 kJ/mol. Although the theor. calcd. values were slightly lower (103.8 kJ/mol for Li<sub>2</sub>CN, 72.8 kJ/mol for Na<sub>2</sub>CN, and 74.5 kJ/mol for K<sub>2</sub>CN), the dissocn. energies indicate moderately strong bonding of alkali metals to the alkali cyanides (MCN) of octet mols. The agreement between expt. and theory confirms the existence of the M<sub>2</sub>CN species, which are the hypervalent mols. with more than one electroneg. atom. The theor. optimized structures of M<sub>2</sub>CN are quite similar to each other, with four isomers (two planar structures with C<sub>s</sub> symmetry and two linear structures with C<sub>∞v</sub> symmetry), although there are differences in bond length. The favored structure of M<sub>2</sub>CN has C<sub>s</sub> symmetry and is best described as a complex of the CN<sup>-</sup> anion with the M<sub>2</sub><sup>+</sup> cation. HC 60



Liz CN

1998

Kudo, Hiroshi,

эксп. и теорет.  
исслед.  
стабильн.,  
природы  
вещи

Phys. Cond.  
Phys.  
23-31

Chem. Fundam  
Chem.,

98, Int.  
Appl. Aspects  
4th 1998,

(see.



Liz CN

1999

F:  $\text{Li}_2\text{CN}$

P: 1

131:9853 Hypervalent bonding in alkali metal cyanides detected by high-temperature mass spectrometry. Kudo, Hiroshi; Hashimoto, Masashi; Tanaka, Hiromasa; Yokoyama, Keiichi (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan). J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 47(1), 2-9 (English) 1999 We present a combined exptl. and theor. study on the nature of hypervalent bonding in such mols. as  $\text{Li}_2\text{CN}$ ,  $\text{Na}_2\text{CN}$ ,  $\text{K}_2\text{CN}$ , and  $\text{Li}_2\text{OH}$ . The mols.  $\text{M}_2\text{CN}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) were obsd. in the vapor over a mixt. of alkali metals and sodium cyanide by high-temp. Knudsen effusion mass spectrometry and  $\text{Li}_2\text{OH}$  was detected by time-of-flight mass spectrometry for a mol. beam generated by laser

ablation of slightly oxidized lithium metal. Despite their unusual stoichiometries, these mols. were confirmed to be thermodynamically more stable than the corresponding octet mols. (MCN, LiOH). Computational geometry optimization gives four possible structural isomers to each M<sub>2</sub>CN mol.; i.e., two planar structures with C<sub>s</sub> symmetry and two linear structures with C<sub>∞v</sub> symmetry. The planar M<sub>2</sub>CN mols. are favored and best described as a complex of the CN<sup>-</sup> anion with the M<sub>2</sub><sup>+</sup> cation. The extra valence electron in SOMO contributes to M-M bonding to form the M<sub>2</sub><sup>+</sup> unit. The linear M<sub>2</sub>CN mols. are "electronomers" described as M<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup>M<sup>-</sup> and M<sup>-</sup>(CN)<sup>-</sup>M<sup>+</sup>. The Li<sub>2</sub>OH mol. with C<sub>2v</sub> symmetry comprises the Li<sub>2</sub><sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> units, and the electrostatic attraction afford the stable mol., similar to the planar M<sub>2</sub>CN.

---

F: Li<sub>2</sub>CN

P: 1

131:9853 Hypervalent bonding in alkali metal cyanides detected by high-temperature mass spectrometry. Kudo, Hiroshi; Hashimoto, Masashi; Tanaka, Hiromasa; Yokoyama, Keiichi. (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan). J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 47(1), 2-9 (English) 1999 We present a combined exptl. and theor. study on the nature of hypervalent bonding in such mols. as Li<sub>2</sub>CN, Na<sub>2</sub>CN, K<sub>2</sub>CN, and Li<sub>2</sub>OH. The mols. M<sub>2</sub>CN (M = Li, Na, K) were obsd. in the vapor over a mixt. of alkali metals and sodium cyanide by high-temp. Knudsen effusion mass spectrometry and Li<sub>2</sub>OH was detected by time-of-flight mass spectrometry for a mol. beam generated by laser ablation of slightly oxidized lithium metal. Despite their unusual

---

stoichiometries, these mols. were confirmed to be thermodynamically more stable than the corresponding octet mols. (MCN, LiOH).

Computational geometry optimization gives four possible structural isomers to each M<sub>2</sub>CN mol.; i.e., two planar structures with C<sub>s</sub> symmetry and two linear structures with C<sub>2v</sub> symmetry. The planar M<sub>2</sub>CN mols. are favored and best described as a complex of the CN<sup>-</sup> anion with the M<sub>2</sub><sup>+</sup> cation. The extra valence electron in SOMO contributes to M-M bonding to form the M<sub>2</sub><sup>+</sup> unit. The linear M<sub>2</sub>CN mols. are "electronomers" described as M<sup>+</sup>(CN)-M<sup>-</sup> and M<sup>-</sup>(CN)-M<sup>+</sup>. The Li<sub>2</sub>OH mol. with C<sub>2v</sub> symmetry comprises the Li<sub>2</sub><sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> units, and the electrostatic attraction afford the stable mol., similar to the planar M<sub>2</sub>CN.

---

$\text{Li}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_n$  (m. 41080)

2000 m

Keijiro Ohskimo,  
Fuminori Misaizu et al.,

J. Phys. Chem. 2000, A104,

765-770.

Anionic Oligomerization of  
Acrylonitrile Molecules.