

Si - N - соединения

$\text{LiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (к) Δ HF

~~1977~~

2779-IV ТКВ

Леонидов В. Я.

Энтальпия образования $\text{LiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (к)

Зс.

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (х. и р-р. H_2O)
(ДФН)

~~1977~~

2781-IV-57KB

Привалова Н.М.

Стандартные энтальпии образования кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и его водных растворов,
4 с.

SiH_3N_3 (x, m)
(T_m, T_b)

~~1977~~
27-75-IV-7KB

Соколов В.Б.

/Дополнение к обзору/.

Температуры плавления и кипения силилазида,

1 с.

$H_3 N_3 Si (x, x_1)$

$(T_m, T_b, p, \Delta V_H)$

1971
2775-IV-ТКВ

Соколов В.Б.

Температуры плавления и кипения, давление
пара и энтальпия испарения силилазида, 3 с.

$N(SiH_3)_3 (x, m)$

$(T_m, T_b, p, \Delta V_H)$

2571

2776-IV-ТКВ
/T_T, T_B,
/P, H

Температуры плавления и кипения, давление
пара и энтальпия испарения три/моносилил/
амина, 4 с.

Соколов В.Б.

~~1971~~

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
(C_p , S , $H-H^\circ$, T_{tr} , S_{tr})

2781-IV-ТКВ

Теплоемкость, энтропия при $298,15^\circ \text{K}$ и
изменение энтальпий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Темпера-
тура и энтропия фазового перехода второ-
го рода, Бс.

Соколов В.Б.



1977
2782 α IV - TKB

Приводить какие-либо значения $T_{\text{ж}}$ или $T_{\text{в}}$
признано нецелесообразным.

Соколов В.Б.



$(\text{SiCl}_3)_3\text{N}(\kappa)$
(T_m)

2783

2783 - IV - ТКВ

Температура плавления трис-/трихлорсилил/
амина, 2 с.

Соколов В.Б.

$(SiH_3SiH_2)_3N(x, m)$

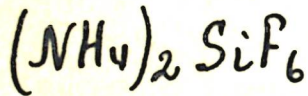
2971

$(T_m, T_b, \Delta v H, p)$

2760-IV-ТКВ

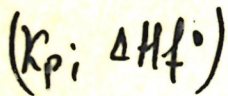
Соколов В.Б.

Температуры плавления и кипения, энтальпия
испарения и давление пара бис-дисиланил
сульфида и три-дисиланил амина, 5 с.



Bp-9152-IV | 1885

Truchot Ch.



"Acad. Sci"

1885, 100, 794-7.

Шток, Сошески ^{Вор -- 8996-IV} | 1921

$(SiH_3)_3N$
Триамин -
-амин

Stock A., Somiesky K.

Вор., 1921, 54B, 740

(Мемор, том VI, стр. 262)
(из справочника Мемора)

гипер. каров

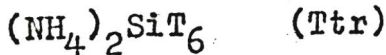
°C -80 0° 10° 15°

Р.м. 0,1 109 172 212 мм

жидкость стабильна при соприкосновении с
воздухом. (absence of air)

1945

5890



Yatlov V.S., Pinaevskaja E.N.
J. Gen. Chem., (USSR), 1945, 15, 269-72

Equilibrium in the...

SiN_2TcH_8

Be

6247 - IV - BP

1947

SiF₃NSO (Tb),

SiF₂(NCO)₂, SiF(NCO)₃ (Tb, Tm)

Forbes G.S., Anderson H.A.

J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1241-2

Fluoroisocyanates ...

Be

Si N S F O
3

Бердн [Burg A.B., Kuljian E.S.] 1950

Si JACS, 1950, 72, N 7, 3103-7

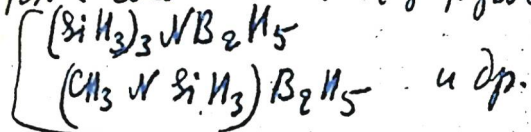
$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$

Silyl - Amino Boron Compounds
(амино-кремне-борные
соединения)

Кремне-
-органика

Григгилл
амин

Притворение и исследование свойств
ряда соединений: (целлюлоза паров)



исход из соединений $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ ($t_{\text{кип.}} = -78^\circ$)

Триэтилаланин $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ был притворен
реакцией между аммиаком и хлорсиланом
$$\text{NH}_3 + 3\text{ClSiH}_3 = \text{N}(\text{SiH}_3)_3$$

(Stock, Somieski, Ber., 54B, 740 (1921))

1953

5893 - BP - 12

Tb, Tm /NH(SiCl₃)₂, Si₈N₄Cl₂₀,
Si₉N₅H₂Cl₂₃/

Schumb W.C., Towle L.H.
J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 23,
6085-86

The partial ...

Si₈N₄Cl₂₀

Be

(SiH_3)₃N

Хедберг

1955

Hedberg K.

JACS, 1955, 77, N24, 6491.

Мол. структура Трицикл
амина (SiH_3)₃N

5745 - IV - BP

1985

$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (Pdiss., H)

Miller D.B., Sisler H.H.
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 19,
4998-5000

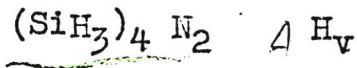
Observations on the ...

M

$\bullet \text{SiN}_2\text{F}_4\text{H}_6$

1956

M-2187



Aylett B.J.

J. Inorg. Nuclear. Chem

1956, 2, 325.

Be F



SiH₃NC

Bφ-6224-IV

1956

SiH₃HCS

P, Tm, HV

To

A. G. MacDiarmid

J. Inorganic and Nuclear Chem. 1956 V2
pp. 88-94

1957

Гоуал Саксена, Саксена

Si (NO₂)₄

Goyal P.D., Saksena R.L.,
Saksena P.S.

Adva Univ. of Res. (Sci),
1957, 6, № 2, 23-29.

Мониторинг помученных
интернета кремний.

X-59-8-26703

Si-N-соединения

1957.

Промышленность.

$(\text{SiCl}_3)_3\text{N}$ Дайен

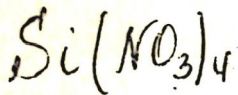
Pflugmacher A., Dahmer H.

Z. anorgan. und allgem.

Chem., 1957, 250, № 3-4,
184-190.

Образование соединений
кремния с азотом в низ-
ком разряде. I. Трифторид
хлористый - амин $(\text{SiCl}_3)_3\text{N}$

X-58-1-669.



Bq - 5801 - IV 1958.

Happe R.

(Hf)

"Z. Anorg. und allgem.
Chem."

1958, 296, N 1-6, 114-114

$\text{Si}_2(\text{NH})\text{Cl}_6$ (T_m , T_b)

7326

1959

Billy M.

Ann. Chemie, 1959, 4, N 7-8, 795-
851 (*opacus*)

Préparation et définition du
nitrure de silicium

$\text{Si}_2\text{NCl}_6\text{H}$

p. 824-6; 835-8;
850-1

Ph., 1960, 17289

2076: p. H.

BM

2

90

$\text{Si}(\text{NH})_2$
длинно
кремниз

Глензер, Науман

1959

Glenzer Oskar, Naumann Peter
Z. anorg. chem. und allgem. Chem.
1959, 298, N 3-4, 134-141
В термическом разложении
длинного кремниз $\text{Si}(\text{NH})_2$

X-59-13-45310.

$(SiH_3)_2NCN$

Bp-6234-IV

1961

T_m, T_b

Ebsworth E. A. V.,

Mays M. J.

Si-N соединения

11961

The chemistry of silicon-nitrogen compounds. Ralph J. Fessenden and Joan Searing Fessenden (San Jose State Coll., San Jose, Calif.). *Chem. Revs.* 61, 361-83(1961).— A review of the prepn. and reactions of Si-N compds., excluding cyanides, isocyanides, cyanates, isocyanates, and nitrides of Si. 221 references. Louise Kelley

обзор

(+1) Si-C-N

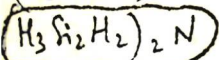
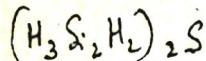
C.H. 1961. 5. 24.
20745 f



Si-N-H

Bdp-10014-IV

1964

T_m

P.

+1

2) Preparation and properties of bis(disilanyl)sulfide and tris-(disilanyl)amine. L. G. L. Ward and A. G. MacDiarmid (Univ. of Pennsylvania, Philadelphia). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21(3-4), 287-93(1961); cf. CA 56, 9695f. Two compds., $(H_3SiSiH_2)_2S$ (I) and $(H_3SiSiH_2)_2N$ (II), were prep'd. according to the following schemes: $2H_3SiSiH_2I + HgS \rightarrow (H_3SiSiH_2)_2S + HgI_2$ and $3H_3SiSiH_2I + 4NH_3 \rightarrow (H_3SiSiH_2)_2N + 3NH_4I$. Both compds. are spontaneously inflammable in air. I, m. -70.4° , obtained in 80-90% yields, decomp. slowly at room temp.; its d. and vapor pressure at 0° were 0.950 g./ml. and 0.5 mm., resp. II, m. -97.1° , obtained in 58-64% yields, shows the greatest thermal stability of any disilanyl compds. investigated so far. Its vapor pressure and d. at 0° were 0.5 mm. and 0.873 g./ml., resp. Infrared spectra of both compds. are also reported.

E. O. Forster

C.A. 1964 Co N12 141106.



наименование Всп. 5685-IV 1962

$\text{SiO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ Р. М. Мамбев

ДЗ В. Я. Раткицкий

Труды МИХМ 1962, 37, 44-48
стр 44-48

1963

IV-Cox.-42 SiH_3N_3 (T_m ; T_b)

Elsworth B.A.V., Jenkins D.R., Mays M.J.
Sugden T.M.

J. Chem. Soc. 1963, 21

C.A., 1963, 58, N8,
7598e

Bφ-10009-IV

1963

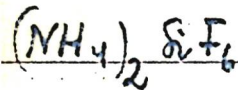
$N(SiH_3)_3$

Varnas R., MacDiarmid A.
Miller J. G.

P

J. Chem. Phys., 1963, 39, 3157

1964



$$C_p, S^\circ, \frac{H^\circ - E_0^\circ}{T}$$

$$\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T}$$

C.A. 1964.60.6

6274et

) Heat capacities of cubic and hexagonal ammonium hexafluoro-silicate from 25 to 300°K. Clark C. Stephenson, Claus A. Wulff, and O. Robert Lundell (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge). *J. Chem. Phys.* 40(4), 967-74(1964). Heat capacities of cubic and hexagonal $(NH_4)_2SiF_6$ were measured at 25-300°K. The hexagonal heat capacity showed an anomaly at 38.6°K. with an entropy of transition of $R \ln 2$. This was attributed to an order-disorder reorientation of the anion. These heat-capacity measurements, when combined with heat of soln. measurements, gave a 3rd-law verification with $\Delta S_0^\circ = 0.03 \pm 0.2$ cal./degree mole for the change in state $(NH_4)_2SiF_{6(hex)} = (NH_4)_2SiF_{6(cub)}$. The heat capacities were analyzed to det. the motions of the NH_4^+ in the 2 polymorphs. The NH_4^+ in the cubic modification are undergoing torsional oscillation with a frequency of 235 cm^{-1} , and the NH_4^+ in the hexagonal modification are undergoing pseudofree 3-dimensional rotation at room temp. The thermodynamic functions C_p , S° , $(H^\circ - E_0^\circ)/T$, and $-(F^\circ - E_0^\circ)/T$ were calcd. The values, in cal./degree mole at 298.15°K. are: 59.25, 67.99, 35.21, and 32.78 for the cubic modification, and 54.52, 66.98, 33.93, and 33.05 for the hexagonal. The entropy of the aq. SiF_6^{--} was detd. to be 30.3 ± 3 cal./degree mole.

RCJQ

ВФ-М374-IV

1964

 $\text{H}_3\text{N}_3\text{Si}$

Т.пл.

p

18 В8. Получение и свойства силилазида. Ebsworth E. A. V., Mays M. J. The preparation and properties of silyl azide. «J. Chem. Soc.», 1964, Sept., 3450—3454 (англ.)

Для получения силилазида $\text{H}_3\text{N}_3\text{Si}$ (I) — бесцветной жидкости, прибавляли трисилиламин к р-ру HN_3 в ди-н-бутиловом эфире, через 2 часа р-ритель отгоняли, остаток выдерживали 30 мин. при $\sim 20^\circ$, добавляли N-этилдисилиламин, через 30 мин. смесь перегоняли при -78° и конденсировали I при -112° . Выход I $\sim 25\%$, т. пл. $-81,8 \pm 0,5^\circ$, т. кип. (экстраполированная выше 3°) $25,8 \pm 1^\circ$. Давление пара I в интервале т-р от 0° до т-ры кипения описывается уравнением $\lg p(\text{мм}) = -1459/T + 7,745$ (при 0° давление пара I 253 мм рт. ст.); скрытая теплота испарения I равна 6680 ± 100 кал/моль, константа Трутона 22,3. I медленно разлагается при $\sim 20^\circ$ с образованием бесцветного твердого остатка и моносилана

X. 1965. 18

(II). При взаимодействии I с 40%-ным NaOH образовывался азид Na, в присутствии BF_3 при -78° происходило разложение I с образованием II и силилфторида. Взаимодействием I с триэтилфосфином при $\sim 20^\circ$ также получали II. Приведены данные ИК-, УФ-спектров и спектра ЯМР I. Данные ИК-спектров I и $[\text{}^2\text{H}_3]$ -силилазида указывали на нелинейное строение скелета I. А. Каменев

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

1964

22 Б341. Теплоемкости кубического и гексагонального гексафторсиликата аммония от 25 до 300° K. Stephenson Clark C., Wulff Claus A., Lundell O. Robert. Heat capacities of cubic and hexagonal ammonium hexafluosilicate from 25° to 300° K. «J. Chem. Phys.», 1964, 40, № 4, 967—974 (англ.)

C_p двух полиморфных модификаций $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ кубической (I) и гексагональной (II) измерены от 25 до 300° K. Описаны способы получения и результаты анализа образцов. Зависимость $C_p - T$ (представлена графически) обнаруживает аномалию λ -типа при 38,6° K с $\Delta S(\text{пр.}) = R \ln 2$, что указывает на превращение вследствие переориентации типа порядок—беспорядок аниона. В интервале 25—300° K рассчитаны и табулированы S^0 ; $(H^0 - E_0^0)/T$ и $-(F^0 - E_0^0)/T$, равные при 298,15° K (в кал/град моль): I 67,99; 35, 21; 32,78; II 66,98; 33,93; 33,05. Определена ΔH растворения I и II

C_p
8998

2886-IV-9882
697-IV-169

п. 1964 №22

в воде при 25°C и конечной конц-ии $0,1\text{ M}$: 7065 ± 20 и 7333 ± 20 кал/моль соответственно. Полученные данные использованы при расчете $S_{\text{SiF}_6}^0 = 30,3 \pm 3$ энтр.

ед. и $\Delta S_0^0 = 0,03 \pm 0,2$ энтр. ед. для превращения $\text{II} \rightarrow \text{I}$ при 0°K . Анализ температурной зависимости C_p I и II позволяет заключить, что ион аммония в I испытывает вращательные колебания с частотой 235 см^{-1} ; в II — испытывает псевдо-свободное трехмерное вращение в области комнатных т-р.

Э. Серегин

Si-N соедин

1964

Д 11 В40. Химия соединений кремния с азотом. W a n -
n a g a t U. The chemistry of silicon-nitrogen compounds.
«Advances Inorgan. Chem. and Radiochem. Vol. 6». New
York—London, Acad. Press, 1964, 225—278 (англ.)
Обзор. Библ. 186 назв.

x.1965.11

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ BCP-12035-IV 1965

T_b; T_m Aylett B. J.

p; ΔS_v He Kim

Inorg. Chem. 1966, 5 N1, 167

$(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$

14 В12. Получение и некоторые свойства дисилиламина. Aylett B. J., Hakim M. J. The preparation and some properties of disilylamine. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 1, 167 (англ.)

1966

Описано получение $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ (I), представляющего собой летучую жидкость с т. пл. -132° и т. кип. 36° , взаимодействием Ph_2NSiH_3 с недостатком NH_3 при -46° . Установлено, что газ. I в течение 3 час. при 150° не разлагается, однако жидк. I после выдерживания в течение 72 час. при 0° разлагается на $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ (II) и NH_3 . Обнаружено также, что I при $\sim 20^\circ$ не реагирует с избытком NH_3 , но жидк. I при действии NH_3 разлагается на SiH_4 и NH_3 . I реагирует с SiH_3J по ур-нию $4 \text{ I} + \text{SiH}_3\text{J} = 3 \text{ II} + \text{NH}_4\text{J}$. Показано, что зависимость давл. пара I (p , в мм) от т-ры (T) описывается ур-нием $\lg p = 6,832 - 1220/T$. Энтропия испарения равна $18 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Высказано предположение, что взаимодействие I с Me_3VB протекает по донорно-акцепторному механизму и роль донора играет атом N в I.

Л. Нисенгольц

Х. 1966. 14

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

крист.

структура

1966

8 БЗ81. Кристаллическая структура тригональной фазы фторосиликата аммония. Schlemper E. O., Hamilton Walter C. On the structure of trigonal ammonium fluorosilicate. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 1, 408—409 (англ.)

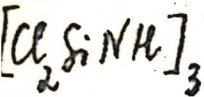
Нейтронографически (трехмерный набор данных от монокристалла) определена кристаллич. структура тригон. фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (I) при комн. т-ре: a 5,784;

X. 1967. 8

с 4,796 А; ф. гр. $R3m1$ с целью локализации атомов Н в I. Координация атомов: N в 2 (d) + $(1/3, 2/3, z)$ с z 0,330; Si в 1 (a) 0, 0,0; F в 6 (i) $\pm(x, x, z)$, $(x, 2x, z)$, $(2x, 2x, z)$ с x 0,139 и z 0,799. Положение атомов Н предполагается в 6 (i) и 2 (d), что соответствует модели, обладающей неупорядоченностью группы NH_4 вокруг оси 2 с образованием псевдозеркальной плоскости, перпендикулярной тригон. оси. Хотя окончательное значение $R=0,097$ (159 набл. рефлексов) невелико, геометрию структуры I значительно осложняет тепловое движение. В связи с этим подчеркнута необходимость дальнейшего изучения соединения I при 77° К, а также при 4,2° К с целью выяснения влияния фазового перехода 2-го рода (при t_{re} 38,6° К) на исследуемую структуру.

И. Датт

1967



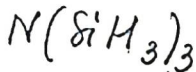
1) 4 В23. Кремний-азотсодержащие соединения. 64. Гексахлорциклотрисилазан. Bürger Hans, Schulze Manfred, Wannagat Ulrich. Silicium — Stickstoff — Verbindungen. 64. Hexachlorcyclotrisilazan. «Inorgan. and Nucl. Chem. Letters», 1967, 3, № 2, 43—46 (нем.)

В р-р SiCl_4 в эфире, охлажденном до -78° , пропускают в течение 4 час. смесь NH_3 и N_2 в отношении 1:3 (мол. отношение $\text{SiCl}_4 : \text{NH}_3 = 1:2$) и полученный белый осадок (R) вакуумируют для удаления эфира и непрореагировавшего SiCl_4 . Дистилляцией R при 60° в вакууме получают $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$, а при 75° получают бесцветный кристаллич. циклич. тример $[\text{Cl}_2\text{SiNH}]_3$ (I). Остаток экстрагируют абс. бензолом, отгоняют р-ритель и вакуумной

X. 1968. 4

дистилляцией вторичного остатка получают дополнительное кол-во I. Выход I 2,5%; т. пл. 164°. I р-рим в бензоле, ксилоле, эфире, CCl_4 и петр. эфире. В спирте, содержащем H_2O , I сильно гидролизует. На основе снятия ИК-спектра и спектра КР предположено, что I имеет точечную симметрию D_{3h} . Тримерность I подтверждена снятием масс-спектров. Сообщение 63 см. РЖХим, 1967, 23Ж537.

В. Р. Бердников



20

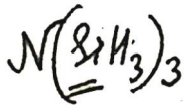
19 Б38. ($p \rightarrow d$) π -связь в трисилилаmine. Рег-kins P. G. The ($p \rightarrow d$) π -bond in trisilylamine. «Chem. Commun», 1967, № 6, 268—270 (англ.)

В рамках метода Паризера-Парри-Полла изучено π -электронное строение плоской молекулы трисилиламина $N(SiH_3)_3$. Влияние атомов H учитывалось изменением акцепторных характеристик атомов Si. Приведено рас-
пределение электронной плотности в молекуле ($g_N^{\pi} = 1,632$, $g_{Si}^{\pi} = 0,123$, $P_{SiN} = 0,448$) и энергии одноэлектронных уровней. Самосогласованная «вертикальная» π -электронная энергия (разность энергий делокализованной системы и локализованной модели с теми же длинами свя-

x. 1967. 19

зей) ~~сменены~~ в 4,26 эв. На этой основе заключено, что в $N(SiH_3)_3$ имеет место прочное ($p \rightarrow d$) π -связывание со средней энергией связи $Si-N$ около 16 ккал/моль. Обсуждено усложнение расчета в случае неплоской конфигурации связей, а также интерпретированы изменения констант взаимодействий $^{15}N-H$ при замещении группы $(CH_3)_3Si$ на N .

Е. М. Шусторович



Cl-ba

1984

45649p Trisilylamines. U. Wannagat (Inst. Anorg. Chem. Tech. Hochsch., Brunswick, Ger.). *Fortschr. Chem. Forsch.* 9(1), 102-44(1967)(Ger). The prepn., properties, phys. consts., reactions, and structure of trisilylamines are reviewed. 126 references.

CCJG

C.A. 1968. 68. 10

8II26.7247
Ch

Si-H - N - coll.
Bsp - 8239 - XIV

1968

K p. N 8II26.7246

Wannagat U., Bürger H., Höfler F.

Weitere Darstellungsverfahren für Fluorsilylamine. (Beiträge zur Chemie der Silicium - Stickstoff-Verbindungen, 70. Mitt.)

"Monatsh. Chem.", 1968, 99, N3, 1198-1204
(нем., рез.англ.)

882

888

904 ПИ ВИНТИ

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Tsubl., ΔH_s) XIV 24, 1969

Брашнин В.Д. Раков Э.Г. Судариков Б.
— Теркасов В.А., Куняков Ю.И.
Тр. Моск. Лич. Технол. Ин-га, 1969,

№ 60, III-13.

Реакция двуокиси кремния с
бидридом аммиака

Б.И. 7 (7)

СА, 1970, 72, № 6, 27935g

$\text{SiH}_3\text{NH}_2\text{SiH}_3$

$p; \Delta H_v; T_b;$

T_m

2. 1969. 19

В 90 - 8201 - XIV 1969

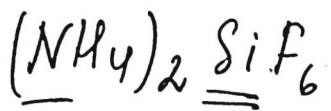
19 В11. Соединения, содержащие кремний и азот. Часть VI. Получение и свойства дисилазана. Aylett B. J., Hakim M. J. Silicon-nitrogen compounds. Part VI: The preparation and properties of disilazane. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 4, 639—642 (англ.)

Описано получение дисилазана (I), исходя из NH_3 , толуола и дифениламиносилана (II). Смесь выдерживали при -85° (1 час), -64° (0,75 час.) и -46° (0,75 час.). Летучие продукты р-ции удаляли при -46° . Фракционированием при -112° получили I. Выход I 75%. I разлагается при -23° . Зависимость давл. пара I от т-ры в интервале от -96° до $-44,5^\circ$ описывается уравнением $\lg P = -6,832 - 1220/T$. $\Delta H_{\text{(испарения)}} = 5,58$ ккал/моль, $\Delta S_{\text{(испарения)}} = 18$ энтр.ед. Т. кип. I 36° , т. пл. I -132° . Газ. I устойчив при 150° . Жидк. I разлагается при 0° с образованием SH_4 , NH_3 , I, трисилиламина и тв. белого

В., С.
251

в-ва, разлагающегося под действием воды и щелочи на N_2 и NH_3 . Описано взаимодействие I и йодсилана последовательно при -96 , -64 и $\sim 20^\circ$. При фракционировании летучих продуктов получили трисилиламин, идентифицированный по мол. массе и ИК-спектру. В остатке обнаружен NH_4I , идентифицированный по ИК-спектру. Описано также взаимодействие I и NH_3 в газ. состоянии ($\sim 20^\circ$: 72 час.). ИК-спектр обоих реагентов не изменялся. Затем изучали взаимодействие I и NH_3 в жидк. фазе, причем в одном отростке сосуда поддерживали т-ру -130° в течение 2 мин. При нагревании до $\sim 20^\circ$ в хол. отростке обнаружили тв. белое в-во, а газ. смесь состояла из SiH_4 и NH_3 . I не взаимодействует с II при -120 , -85 , -46° и при т-ре жидк. N_2 . Высказано предположение, что межмолек. силы в I довольно слабые. Предложено, что I является слабым основанием по Льюису и обладает симметрией C_{2v} . ИК-спектр I сравним с ИК-спектром изоэлектронных молекул дисилоксана и трисилиламина и содержит полосы поглощения при 3245 и 2165 см^{-1} , отнесенные к вал. кол. связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{Si}-\text{H}$ соотв. I исследован также масс-спектрометрически. Часть V см. РЖХим, 1968, 21С341.

Э. Д. Рязанова



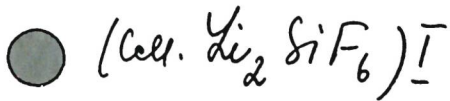
1969

Раков Э.Э. и др.

ΔH_f

Тр. Моск. хим. - инж. ин-та,
вып. 62, 32-34

уточнение!



1969

Si₂N₂O

ΔG

10 Б920. Стабильность оксинитрида кремния. Ry -
 all W. R., Muan Arnulf. Silicon oxynitride stability.
 «Science», 1969, 165, № 3900, 1363—1364 (англ.)

Изучены равновесные условия формирования и рассчитаны равновесные соотношения P_{O_2} и P_{N_2} в области устойчивости Si₂N₂O (I) при взаимодействии SiO₂ (II) и N₂. Стабильность I при 1400—1500° определялась 2 методами: 1) изучение р-ции взаимодействия II с газовой фазой, представленной известным соотношением O₂ и N₂ в открытой системе и 2) изучение равновесия I с сплавом окиси Si и O₂+N₂ в закрытой системе. P_{N_2} по 1-ому методу поддерживалось постоянным (0,5 атм), а P_{O_2} рассчитывалось по известной константе равновесия р-ции разложения H₂O (P_{O_2} при 1400°— $10^{-15,8}$, при 1500°— $10^{-14,8}$). Изменение свободной энергии (ΔG) р-ции

X. 1970. 10

$2\text{SiO}_2(\text{тв}) + \text{N}_2(\text{г}) = \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{тв}) + 3/2\text{O}_2(\text{г})$ при исследуемых
 т-рах соответственно равнялось 179,5 и 177,6 ккал, а
 $\Delta G(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})$ — 107,5 и — 104,2 ккал. При $P_{\text{общ.}} = 1 \text{ атм}$
 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ равнялось соответственно $10^{-15,5}$ и $10^{-14,5}$. По
 2-ому методу в стеклянный вакуумированный туб поме-
 щались 2 лодочки с буферами $\text{Cr}_2\text{N}—\text{Cr}$ и сплавом
 $\text{SiO}_2—\text{NiSi}$ известного состава, к-рые создавали опреде-
 ленные P_{O_2} и P_{N_2} (0,05 атм). Значение $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ оказа-
 лись близкими к полученным по 1-ому методу при
 равновесных условиях. Рассчитанное ΔG р-ции формиро-
 вания из твердых II и Si_3N_4 равно — 10 ккал при 1400 и
 1500°.

Б. Доброцветов

$(Cl_3Si)_2N-SiH_3$

Si-N-Hal

1970

4 B209. Химия соединений, содержащих атомы кремния и азота. ХС. Реакции литий-бис-(трихлорсилил)-амида с неорганическими галогеносиланами. Wappagat, U., Schulze, M., Bürger, H. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. ХС. Reaktionen des Lithium-bis(trichlorsilyl)amids mit rein anorganischen Halogensilanen. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1970, 375, № 2, 157—165 (нем., рез. англ.)

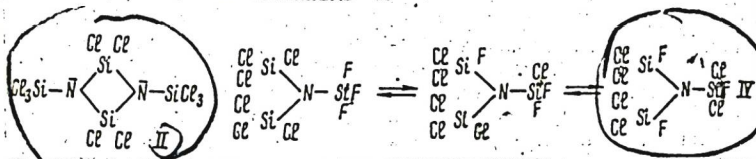
Установлено, что $LiN(SiCl_3)_2$ (I) в присутствии $SiCl_4$, $SiBr_4$, $JSiCl_3$ и $GeCl_4$ разлагается с образованием (II) (см. рис.). Взаимодействием I с $JSiH_3$ получен $(Cl_3Si)_2N-SiH_3$ (III), выход 91%. III легко гидролизуется, при небольшом нагревании взрывается и сгорает, легко смешивается с инертными р-рителями, при щел. гидролизе

T_m

T_e

X. 1971.4

1-112
2320-1
B99



выделяет H_2 . Проведено отнесение полос в ИК- и КР-спектрах III. Полоса 2205 см^{-1} в ИК-спектре отнесена к вал. кол. SiH. Хим. сдвиг в спектре ПМР (внутренний стандарт Me_4Si) III составляет 5,38. Взаимодействием I с SiF_4 выделена с выходом 44,5% смесь (IV) изомеров состава $\text{NSi}_3\text{F}_3\text{Cl}_6$ (см. рис.). IV гидролизуется, смешивается с инертными р-рителями. Р-ция IV с NaF дает $\text{N}(\text{SiF}_3)_3$. Обсуждены ИК-, КР- и ЯМР(F^{19})-спектры IV. Т. пл. II—IV соотв. равна 66, —50 и —59 — —55°, т. кип. равна 91°/33 (III), 155°/760 и 92°/106 (IV). Сообщ. 80 см. РЖХим, 1970, 10Б900. Л. П. Шкловер

Li (NSOF2)3

Wolfgang

1941

Sundermeyer
u gp.

"Angew. Chem." 1941,

83, N 12, 443-444.

(Coel. P-N-S) I

$\text{Si}_2\text{O}(\text{NH})_2$

1972.

7 В10. Изучение системы кремний — кислород — азот. III. Триимидодисилоксан, $\text{Si}_2\text{O}(\text{NH})_3$. Goursat P., Giraud D., Billy M. Etude du système silicium-oxygène-azote. III. Le triimidodisiloxane $\text{Si}_2\text{O}(\text{NH})_3$. «Bull. Soc. chim. France», 1972, № 10, 3681—3683, VIII (франц.; рез. англ.)

(T_{tz})
Взаимодействием жидк. NH_3 с Si_2OCl_6 при -78° в среде Ag получены порошкообразный белый $\text{Si}_2\text{O}(\text{NH})_3$ (I) и NH_4Cl . Последний отделяется экстракцией жидк. NH_3 при -40° , а адсорбированный NH_3 из I удаляется термич. обработкой в вакууме при $130-40^\circ$. I гигроскопичен, гидролизуетс с образованием NH_3 и SiO_2 , рентгеноаморфен. При нагревании в интервале $150-600^\circ$ I постепенно теряет NH_3 , переходя в Si_2ON_2 (II). Образующийся II рентгеноаморфен, однако при $1400-50^\circ$ он переходит в крист. состояние. Образование I и II подтверждено методом ИК-спектроскопии. Сообщ. II см. РЖХим, 1970, 20В29. М. Б. Варфоломеев

Х. 1973. № 7

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (cl) [omnuck 9581] 1972

N-H-Si-F Peacock J. B., Isard B.S.
ceeg. CATCH tables. Silicon

Compounds Sussex
Univ. of Sussex, Brighton,
m.g. cl-lr 1972

$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

ВР-ХИВ-6064

1974

(4H, 4S)

3-B20. Образование полимеров, содержащих кремний — азот при самопроизвольном дегидрофторировании аддуктов тетрафторсилана с аминами. Porritt Christopher J. Self dehydrofluorination of tetrafluorosilane — amine adducts to give silicon-nitrogen polymers. «Chem. and Ind.», 1974, № 14, 574—575 (англ.)

В атмосфере N_2 изучен процесс пиролиза $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (I) и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{RNH}_2$ (II), где $\text{R} = \text{Me}$, Bu , Ph . Оптим. разложение I протекает по схеме $2 \text{I} = \text{NH}_4\text{F} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 1/x (\text{SiFN})_x$ (III) при t -ре $290-310^\circ$ в течение 21 часа; выход 20%. Дегидрофторирование II ($250-280^\circ$, 72 часа) протекает по схеме $3 \text{II} = 2\text{RNH}_3\text{F} + (\text{RNH}_3^+) \text{SiF}_6^{2-} + 2/x (\text{SiF}_2\text{NR})_x$, где $\text{R} = \text{Me}$ (IV), Bu (V); Ph (VI), выход 37%. I и II отделяли возгонкой в токе сухого N_2 . III, IV, VI — нелетучие хрупкие в-ва, окрашенные в белый, желто-коричневый и от

Л. 1975 N 2

темно-фиолетового до черного цвета соотв. V представляет собой, либо высококипящие ($\sim 350-400^\circ$) маслянистые, бесцветные олигомеры либо белые воскообразные нелетучие продукты. III—VI гидролизуются сильными щелочами, в сухом N_2 при т-ре до 500° не изменяются. III при 500° в атмосфере сухого O_2 разлагается на Si и азотосодержащие оксифториды. Для I вычислены $\Delta H^\circ_{\text{разл}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{разл}}$, равные соотв. -2.5 ккал/моль и $+12$ э. е.

В. П. Романов

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

1974

✓ 18 Б795. Заторможенное вращение иона аммония в $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. Smith David. Hindered rotation of the ammonium ion in $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. «Chem. Phys. Lett.», 1974, 25, № 3, 348—350 (англ.)

(ср)

Рассчитан вклад в теплоемкость $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ связанный с заторможенным вращением иона аммония. Частоты вращения равны 226 и 190 см^{-1} , а потенциальные барьеры вращения 3210 и 1470 кал/моль для $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ соотв. Результаты расчета вращательного вклада в теплоемкость согласуются с эксперим. данными.

Резюме

④1 ☒

Х. 1974 № 18

XIV - 6441

1975

$\text{SiH}_3\text{NSO}(\text{p})$

Craddock, Ebsworth E. A. V., Mickle G. D.,
Rankin D. W.

J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, N9,
805-809

ЕСС₄ оригинал.

(5)

~~52~~

$(\text{NO})_2\text{SiF}_6$

$\Delta H_s, \Delta H_v$

ΔH guess.

XII-1513

1975

Kigoshi Akiichi

Thermochim Acta 1975,
12(2) 179-87 (eng)

(an XZ-N-F; I)

$\text{SiH}_3\text{N}(\text{SiH}_2\text{F})_2$ XIV-7276 1975

15 В11. Образование фторосилиламинов при взаимодействии трисилиламина с пentaфторидом фосфора. Синтез 1,1'-дифторотрисилиламина. Marcus Lawrence H., Van Dyke Charles H. Formation of fluorosilylamines by the interaction of trisilylamine with phosphorus pentafluoride. Synthesis of 1,1'-difluorotrisilylamine. «Inorg. Chem.», 1975, 14, № 12, 3124—3125 (англ.)

(Тм)

Реакция $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ с PF_5 при t -рах $< 0^\circ$ дает PF_3 , SiH_3F , SiH_2F_2 , а также трудноразделяемую смесь $\text{SiH}_3\text{N}(\text{SiH}_2\text{F})_2$ (I) (основной компонент) с $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{F}$ и $\text{N}(\text{SiH}_2\text{F})_3$; оптим. t -рная область для фторирования связи $\text{Si}-\text{H}$ амина — от -23 до 0° . Т. пл. I $-89,7^\circ$, сняты ИК-спектр I, спектры ПМР I и $\text{N}(\text{SiH}_2\text{F})_3$. Р-ция PF_5 с $(\text{HSiMe}_2)_2\text{NH}$ при низкой t -ре дает PF_3 , Me_2SiHF , Me_2SiF_2 , однако фторосилиламины по этой р-ции не получены. И. В. Никитин

X, 1976, 15.

1975

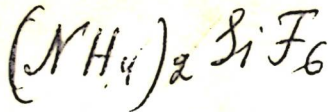
 NO_2SiF_6 NO_2BF_4 $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_7$

88: 55627g Physicochemical properties of nitronium salt solutions. I. Study of electric conductivity in ethyl acetate. Odokienko, S. S.; Fedorov, Yu. A. (Leningr. Tekhnol. Inst., Leningrad, USSR). *Deposited Doc.* 1975, VINITI 3466-75, 8 pp. (Russ). Avail. VINITI. Dissocn. consts. and solubilities of $(\text{NO}_2)\text{SiF}_6$, $(\text{NO}_2)\text{BF}_4$, $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$, and $(\text{NO}_2)\text{HS}_2\text{O}_7$ were calcd. in EtOAc at 25° from elec. cond. data. The dissocn. consts. (1:1 electrolytes) are (pK_D) 5.26, 5.11, 5.47, and 5.20, resp.

K. g. u. e. e. a. s.

(+2)

C.A. 1975, N8



1976

increases for one compn. $T_1 = 10$.

86: 63806p Raman spectroscopic studies of the various phases of crystalline ammonium fluosilicate $(NH_4)_2 SiF_6$. Poulet, H.; Mathieu, J. P. (Dep. Rech. Phys., Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, Fr.). *J. Raman Spectrosc.* 1976, 5(2), 193-8 (Eng). Raman spectra of oriented single crystals of $(NH_4)_2 SiF_6$ are reported at 440-20 K. The trigonal phase stable below 278 K undergoes a transition at 38.6 K. The changes in the spectra show that the symmetry does not remain trigonal, but give evidence for a lower symmetry.

(T_{tr})

C.A. 1977. 86. N10

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

20 Б756. Исследование с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния различных фаз кристаллического фторсиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Poulet H., Mathieu J. P. Raman spectroscopic studies of the various phases of crystalline ammonium fluosilicate $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. «J. Raman Spectrosc.», 1976, 5, № 2, 193—198 (англ.)

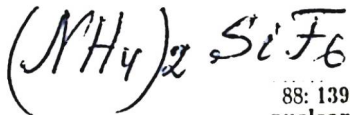
1976

Исследована т-рная ($T=440-20^\circ\text{K}$) зависимость характера поляризац. спектров КР монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (I), претерпевающего при $T=+5^\circ$ фазовый переход из кубич. фазы в тригональную (симметрия — $P\bar{3}m1$, $Z=1$), а при $T=88,6^\circ\text{K}$ — 2-й фазовый переход. Проведен теоретико-групповой анализ спектров тригон. фазы и произведено отнесение линий к различным типам колебаний. При низкот-рном фазовом переходе наблюдалось полное снятие вырождения для колебания $\nu_4(\text{F}_2)$ иона NH_4^+ и расщепление колебания $\nu_1(\text{A}_1)$ на две компоненты, что указывает на понижение симметрии кристалла при переходе в низкот-рную фазу, а также на упорядочение в этой фазе протонов. Изменения в спектрах высокот-рной фазы с повышением т-ры незначительны. Отмечается понижение частоты трансляц. колебаний ионов NH_4^+ со 182 см^{-1} ($T=+18^\circ$) до 170 см^{-1} ($T=+170^\circ$). А. В. Бобров

(T+γ)

Л. 1974

№ 24

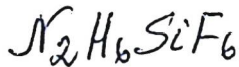


1977

(Tr)

88: 13981n Trigonal ammonium fluosilicate studied with nuclear relaxation. Svare, Ivar (Phys. Dep., Univ. Trondheim, Trondheim, Norway). *J. Phys. C* 1977, 10(14), 2679-84 (Eng). 1H and ^{19}F magnetic relaxation in trigonal $(NH_4)_2SiF_6$ was studied at temps. >30 K. Above the phase transition at 38 K the activation energies (E_a) for ionic reorientation are 1.11 and 15.1 kcal/mol for NH_4^+ and SiF_6^{2-} , resp. Slow cooling gave an ordered phase below 36 K with increased E_a for NH_4^+ and a 100-fold change in T_1 at the transition temp. Tunneling reorientation limits the max. relaxation rates (T_1^{-1} and T_1^0 and this was used to est. the tunneling frequency (~ 50 MHz) above the transition temp.

C.A. 1978, 22, 12



1980

Кристалл.
Структ.

6 Б381. Гексафторосиликат гидразиния. Frlec B., Gantar D., Golič L., Leban I. Hydrazinium(2+) hexafluorosilicate(IV). «Acta crystallogr.», 1980, В 36, № 8, 1917—1918 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (дифрактометр, λMo , 655 отражений, метод тяжелого атома, полноматричный МНК в анизотропном приближении до $R=0,032$, из разностного синтеза локализованы атомы Н) $\text{N}_2\text{H}_6\text{SiF}_6$. Кристаллы ромбич., a 7,603, b 7,594, c 8,543 Å, ρ (изм.) 2,39, ρ (выч.) 2,372, $Z=4$, ф. гр. $Pbca$. Октаэдрич. анионы SiF_6^{2-} ($\text{Si}-\text{F}$ 1,67—1,69 Å) и катионы $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ занимают позиции в центрах симметрии. В катионе расстояние $\text{N}-\text{N}$ 1,428 Å, расстояния $\text{N}-\text{H}$ 0,87—0,92 Å, углы NNH и HNH 110,2 и 108,7° соотв. В структуре имеются 6 Н-связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}$, из них 2 — вилочные, расстояния $\text{N}\dots\text{F}$ 2,714—2,945 Å.

Н. Ю. Черникова

2. 1981. № 6

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

1980

У 12 Б428. Пространственная группа $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Goodman P., O'Keeffe M. The space group of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. «Acta crystallogr.», 1980, B36, № 12, 2891—2893 (англ.)

С целью устранения имеющихся в литературе противоречий относительно ф. гр. модификации $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($P6_3$ или $P6_3/m$) предпринято рентгенографич. и электронно-микроскопич. (дифракция в сходящемся пучке, картины микродифракции и Косселя) исследование β , полученной отжигом пром. образцов, представляющих собой смесь модификаций α и β , при t -ре 1973 К в смеси 90% $\text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$. Однозначно установлена принадлежность β к ф. гр. $P6_3/m$; параметры гексагон. решетки: a 6,6, c 2,9 Å.

С. В. Соболева

параметры
решетки.

22. 1981. № 2

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

1980

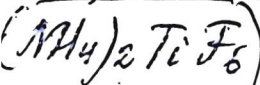
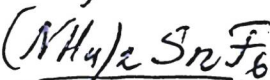
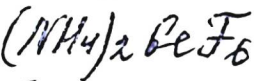
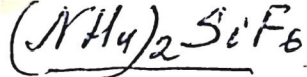
У 10 E521. Изучение фазового перехода в тригональном фторсиликате аммония ультразвуковым методом и методом измерения теплового расширения. An ultrasonic and thermal expansion study at the phase transition of trigonal ammonium fluosilicate. Hughes S. R., Somerford D. J. «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1980, 13, № 33, L975—L978 (англ.)

T_c

Измерены тепловое расширение и скорость УЗ-волн в направлении с монокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в низкотемпературном интервале, включающем точку фазового перехода $T_c = 38,6$ К тригональной фазы в кубическую. В окрестности T_c обнаружено аномальное уменьшение $\Delta l/l_{293\text{ К}}$ и упругой постоянной c_{33} . Данный ФП является переходом с мягкой либрационной модой, связанной с упорядочением ионных групп NH_4^+ . И. М. Р.

Ф. 1981. N10

1980



газов.
переход



Рак N.20

20 Б628. Инфракрасные спектры иона аммония в кристаллах. Часть VIII. Спектроскопические критерии сильно изогнутых водородных связей. Кнор О., Westerhaus W. J., Falk M. Infrared spectra of the ammonium ion in crystals. Part XIII. Spectroscopic criteria of highly-bent hydrogen bonds. «Can. J. Chem.», 1980, 58, № 9, 867—874 (англ.; рез. франц.)

В области вал. кол. $\nu(N-D)$ измерены ИК-спектры поглощения ионов NH_3D^+ в изотопно-разб. кристаллах $(NH_4)_2MF_6$ с $M = Si, Ge, Sn, Ti$ и таурина $+H_2DNCH_2-CH_2SO_3^-$ в т-рном интервале откомн. до 10 K. С привлечением ранее полученных данных для изотопно-разб. кристаллов NH_4SnF_3 , NH_4CuSO_3 , $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2SnCl_6$ (см. ч. VII Can. J. Chem. 1980, 58, 270) сделан вывод, что частоты вал. кол. сильно изогнутых Н-связей уменьшаются с ростом т-ры независимо от того, являются ли связи статич. или динамич. по своему характеру и образованы ли они одним или несколь-

кими конкурирующими акцепторами. Отклонения от симметрич. бифуркации или «трифуркации» к асимметрич. системам Н-связей приводит к понижению частот вал. кол. В тригон. $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ при 100 К имеет место фазовый переход. Существование фазового перехода при 38,6 К подтверждено также для тригон. $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$. Обсуждено изменение эффективной симметрии ионов NH_4^+ при фазовых переходах. Б. В. Рассадин

Расчет
равновесий
в системе
Si-O-N

1981

95: 196601a Application of thermodynamic calculations for the evaluation of possible routes of silicon nitride formation. Badrak, S. A.; Bartnitskaya, T. S.; Baryshevskaya, I. M.; Kosolapova, T. Ya.; Pikuza, P. P.; Trusov, B. G.; Turov, V. P. (Inst. Probl. Materialoved., Kiev, USSR). *Poroshk. Metall. (Kiev)* 1981, (9), 66-72 (Russ). Thermodyn. anal. was used to study the formation of Si_3N_4 by nitridation of mixts. of SiO_2 and C by N or NH_3 in the presence of Fe. For 800-2000 K and atm. pressure, the equil. compns. were calcd. for the systems: Si-N, Si-O-N, Si-C-N, Si-H-N, Si-O-C-N, Si-O-N-H, Si-O-C-N-Fe, Si-O-C-N-H, and Si-O-C-N-H-Fe.

17
(+8)

C.A. 1981, 95, N22.

Силилены

1981

$\text{Si} \text{---} \text{N}_2 \text{---} \text{Si}$
 SiCO

(обзор)

4 Б1060. Силилены. Silylenes. Gāspār Peter P.
«React. Inter med. Vol. 2.», New York, e. a., 1981,
335—385 (англ.)

Обзор. Силилены могут быть синтезированы термолизом ~~полносиланов~~. Обсуждены лит. данные по механизму процесса. Пары атомарного кремния способны реагировать с N_2 и CO при $t \sim 4 \text{ K}$ с образованием новых силиленов SiN_2 и SiCO в триплетном состоянии. Обсуждены методы получения силиленов фотолизом силанов и пиролизом моносиланов. Отдельная гл. обзор посвящена р-циям силиленов, включающим внедрение и присоединение силиленов, их участие в процессах отщепления, а также димеризацию и перегруппировки. Рассмотрены лит. данные по теор. и физ. методам исследования соединений. Обсуждены перспективы развития химии силиленов. Библ. 107.

В. В. Неделько

Х. 1983, 19, N 4

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

1982.

2 E788. Разупорядочение ионов аммония и фазовый переход при 38,6 К в тригональном фторосиликате аммония. Ammonium ion disorder and the 38,6 K phase transition in trigonal ammonium fluorosilicate. Bates A. R., Haynes P. J., Jenkins T. E. «Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6—11 Sept., 1982». Chichester e. a., 1982, 545—546 (англ.)

Фазовый
переход

В диапазоне т-р от комнатной до 20 К исследован спектр комб. рас. света (КРС) в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Определены температурные зависимости полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ линий КРС, обусловленных симметричными $\nu_s(\text{NH})$ и антисимметричными $\nu_{as}(\text{NH})$ колебаниями связей N—H и симметричными $\nu_s(\text{SiF})$ колебаниями связей Si—F. Для $\nu_s(\text{NH})$ величина $\Delta\nu_{1/2}$ описывается ур-нием $\Delta\nu_{1/2} = 5 + 53 \exp(-A/T)$ см⁻¹, где $A = 330 \pm 15$ К. Полуширина $\Delta\nu_{1/2}$ колебания $\nu_s(\text{SiF})$ слабо зависит от т-ры.

Ф. 1983, 18, №2.

При охлаждении до 38,6 К тригональный кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ испытывает фазовый переход. Обработка на ЭВМ спектра при 20 К позволила обнаружить расщепление линий спектра КРС 180 и 64 см^{-1} , что свидетельствует о низкой симметрии низкотемпературной фазы. Предполагается, что последняя имеет либо орторомбическую, либо моноклинную структуру.

А. И. Коломийцев



$(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$

1982

10 В9. Синтез и свойства $(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$ и взаимодействие SiF_4 с безводным HF и CsHF_2 . Wilson William W., Christie Karl O. Synthesis and properties of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and interaction of SiF_4 with anhydrous HF and CsHF_2 . «J. Fluor. Chem.», 1982, 19, № 3, 253—262 (англ.)

смету
и
св-ва

SiF_4 р-рим в безводн. HF , но не образует H_2SiF_6 в заметном кол-ве. Р-цией SiF_4 с CsF в HF получен $\text{Cs}_2\text{SiF}_6(\text{Z})$. Большой избыток HF вытесняет SiF_4 из Z : $\text{Z} + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{CsHF}_2 + \text{SiF}_4$, р-ция обратима. Взаимодействием CsF с NF_4SbF_6 в HF при -78° получен р-р NF_4HF_2 в HF , р-цией к-рого с SiF_4 синтезирован белый тв. $(\text{NF}_4)_2\text{SiF}_6$ (I) (выход 80% из CsF). В отличие от $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$, дающего NF_4GeF_5 при обработке избытком GeF_4 , I не образует NF_4SiF_5 при действии избытка SiF_4 . I устойчив при комн. т-ре, медленно разлагается при 90° : $\text{I} \rightarrow 2\text{NF}_3 + 2\text{F}_2 + \text{SiF}_4$, измерена скорость распада I при $88,3$ и $99,3^\circ$; активац. энергия разл. I $26,6$ ккал/моль. ИК- и КР-спектры подтверждают ионное строение I, сделано отнесение колебаний.

И. В. Никитин

х. 1982, 19, №10.

$N_2H_6SiF_6$

1983

16 Б362. Гексафторсиликат гидразония, $N_2H_6SiF_6$: структура типа NaCl с двухмерной системой водородных связей. Hydrazonium(2+) hexafluorosilicate, $N_2H_6SiF_6$: a NaCl-type structure with twodimensional hydrogen-bonding networks. Cameron T. Stanley, Кнор Освальд, Macdonald Laura Ann. «Can. J. Chem.», 1983, 61, № 1, 184—188 (англ., рез. фр.)

Осуществлен синтез (взаимодействием безводн. гидразина с 23% водн. р-ром H_2SiF_4) и рентгенографич. исследование (λ Mo, МНК, анизотропное приближение, R 0,029 для 591 отражений) кристаллов $N_2H_6SiF_6$ (I). Параметры ромбич. решетки: a 7,605, b 7,586, c 8,543 Å, ρ (выч.) 2,374, Z 4, ф. гр. $Pbca$. Группировки N_2H_6 ($N-N$ 1,428 Å) и октаэдры SiF_6 ($Si-F$ 1,671—1,683) располагаются по закону структурного типа NaCl и связаны друг с другом системой H-связей типа $N-H \dots F$ (2,714—3,447 Å) в слои, параллельные (001). Проведено сравнение структуры I со структурами других солей $N_2H_6^+$.

С. В. Соболева

структура

Х. 1983, 19, N 16

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_2\text{N}_4$

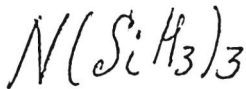
1984

16 Б3098. Горячее прессование составов системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Hot pressed materials of the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ system. Babin G. N., Bellosi A., Vincenzini P. «Sci. Ceram. Vol. 12: Proc. 12th Int. Conf., Saint—Vincent, 27—30 June, 1983». Faenza, 1984, 169—178 (англ.; рез. фр., нем.)

Для изучения влияния Y_2O_3 на ускорение уплотнения нитрида кремния Si_3N_4 горячему прессованию было подвергнуто 12 различных составов в области $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Si}_2\text{N}_2\text{O—Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Для оценки изменения степени уплотнения образцов и исследования кинетики превращения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_2\text{N}_4$ горячее прессование проводили при t -рах 1873—2023 К и давл. 19,5—39,2 МПа. Полученные образцы изучали с помощью рентгеновской диффрактометрии, сканирующего электронного микроскопа

х. 1984, 19, N 16

и микронзонда. Плотность образцов определяли оптич. методом и/или с помощью пикнометрич. жидкости. Процесс уплотнения порошкообразных образцов обсуждается с учетом промежут. этапа жидкофазного спекания. Найдено, что скорость протекания этого процесса вероятнее всего лимитируется диффузионной стадией. Рассчитана энергия активации превращения $\alpha \rightarrow \beta$; она составляет ~ 544 кДж/моль. Предложено уравнение, связывающее скорость превращения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ со скоростью уплотнения образца при горячем прессовании. Проведен анализ полученного уравнения. Б. Г. Кахан



1984

20 В19. π -Связывание в трисилилаmine и родственных соединениях. π -Bonding in trisilylamine and related compounds. Beach D. B., Jolly W. L. «Inorg. Chem.», 1984, 23, № 26, 4774—4775 (англ.)

Описанным ранее методом из SiH_3Br и NH_3 синтезирован $N(SiH_3)_3$ (I). Методом газовой рентгенофотоэлектронной спектроскопии определены ионизационные потенциалы внутренних и валентных электронов I и $N(SiMe_3)_3$ (II). В предположении о несвязывающем характере sp^3 неподеленной пары атома N в плоском NH_3 рассчитаны значения орбитально локализованных ионизационных потенциалов I и II, а также ряда родственных им соединений $NH(SiMe_3)_2$ (III) и др. Показано, что неподеленная пара электронов в I—III стабилизирована относительно гипотетич. несвязывающего состояния на 1,0; 0,9 и 0,5 эВ соотв. Сделан вывод, что неподеленные пары в I—III стабилизированы в результате взаимодействия с d -орбиталями Si и дестабилизированы взаимодействием с σ -орбиталями Si—H или Si—C. Вероятно, не исключена стабилизация за счет взаимодействия с орбиталями σ^* -Si—H или σ^* -Si—C. А. Н. Захаров

X. 1985, 19, № 20

$(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$

1984

8 Б3051. Термодинамический анализ взаимодействия кремнефторида аммония с содой в сухих смесях. Ларионова Л. А., Зинюк Р. Ю., Черкашина Г. Е. «Теор. и прикл. исслед. в обл. технол. минерал. удобр.» Л., 1984, 107—109

Проведен термодинамич. анализ двух р-ций взаимодействия $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ (I) с $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (II) в сухих смесях в интервале т-р 298—623 К. Представлена графич. зависимость общего давл. для реакции взаимодействия кремнефторида аммония с карбонатом натрия и для сублимации кремнефторида аммония от температуры. Сделан вывод, что при рассмотрении I и II необходимо учитывать возгонку I. По резюме

Кр;

Х. 1985, 19, N 8

$(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6(\text{K})$ (OM. 20347) 1984

Vieillard P., et al.

ΔH_f° , C.R. Akad. Sc. Paris,

русские 1984, 299, serie II,
n° 3, ● 101-103.

$(\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ [Om. 20347] 1984

Vieillard Philippe,
Jenkins H. Donald B.

$\Delta f H$; C.R. Acad. Sci, Ser. 2
1984, 299 (3), 101-3.

(cer. $\text{Li}_2\text{SiF}_6(k)$; I)

SiN_xO_y

1985

24 Б2620. Ближний порядок и электронная структура аморфного SiN_xO_y . Брытов И. А., Гриценко В. А., Ромашенко Ю. Н. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1985, 89, № 2, 562—572 (рез. англ.)

Ближний порядок
электронная
структура

Методами РЭС и рентгеновской спектроскопии исследовано электронное строение аморф. $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ переменного состава от SiO_2 до Si_3N_4 . Ближний порядок в $\alpha\text{-Si}_x\text{O}_y$ описывается моделью неупорядоченной случайно связанной сетки.

Из резюме

X. 1985, 19, № 24.

$\text{Si}_2\text{O}_{7,32}\text{N}_{0,45}$

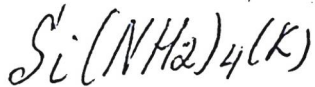
1985

З Е355. Тепловое расширение кристаллической решетки оксинитридного стеклокерамического материала со структурой высокотемпературного кварца. The crystal lattice thermal expansion of an oxynitride glass-ceramic material of high-quartz structure. Fischer G. R., Wusirika R. R., Geiger J. E. «J. Mater. Sci.», 1985, 20, № 11, 4117—4122 (англ.)

тепловое
расширение

Изучено влияние на тепловое расширение замещения O^{2-} на N^{3-} в β -эвкриптитовом ситалле состава $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{7,32}\text{N}_{0,45}$, который изоструктурен β -эвкриптиту. Стекло варили при 1650°C в течение 6 ч в атмосфере азота, а затем кристаллизовали при 800 и 1000°C в течение 2 ч. Тепловое расширение исследовали рентгенографически с помощью высокотемпературной порошковой камеры вплоть до 800°C . Измерены параметры решетки β -эвкриптита ($a=5,248$, $c=5,593$ Å) и оксинитридного аналога ($a=5,262$, $c=5,530$ Å). Анизотропия теплового расширения, характерная для β -эвкриптита ($\alpha_a=8,03$, $\alpha_c=-17,05$, $\alpha_{\text{ср}}=-0,38 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале т-р $22-743^\circ\text{C}$), существенно уменьшается для синтезированного оксинитрида: $\alpha_a=5,3$; $\alpha_c=4,7$; $\alpha_{\text{ср}}=2,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале т-р $22-800^\circ\text{C}$). В. Н. С.

ср. 1986, 18,
N3



кристал-
структура

DM-22825

1985

Julian M.M., Gibbs G.V.,

J. Phys. Chem., 1985,

89, N25, 5476-5480.

$(N_2H_5)_2SiF_6$

$N_2H_6SiF_6$

1986

8 В15. Синтез и свойства $(N_2H_5)_2SiF_6$ и термический анализ $(N_2H_5)_2SiF_6$ и $N_2H_6SiF_6$. Synthesis and characterization of $(N_2H_5)_2SiF_6$ and thermal analysis of $(N_2H_5)_2SiF_6$ and $N_2H_6SiF_6$. Gantar D., Rahten A. «Thermochim. acta», 1986, 108, 149—155 (англ.)

Взаимодействием водн. р-ра $N_2H_6SiF_6$ (I) и гидразин-гидрата при pH 5 получены бесцв. кристаллы

$(N_2H_5)_2SiF_6$ (II). I образуется при р-ции $N_2H_6F_2$ с H_2SiF_6 . II кристаллизуется в монокл. сингонии, изотипен соотв. соединению Ge, параметры решетки a 5,96, b 5,19, c 10,99 Å, β 100,1°, ρ (выч.) 2,066, ρ (изм.) 2001. При нагревании до 218°С II разлагается до $(NH_4)_2SiF_6$ (III), к-рый при дальнейшем нагревании до 325°С разлагается до SiF_4 , H_2 , N_2 и HF. I дает в кач-ве промежут. продукта термич. разложения при 202°С III. I и II изучены методами ИК-и КР-спектроскопии, приведены значения I , d и hkl для II.

М. Б. Варфоломеев

синтез и

св-ва

Х. 1987, 19, N 8.

Si-N-F-O ^{known} like Si-F₄-NO
Si-C-N-F-O

1987

106: 202865d Calculations on the relative energies of complexes of silanes with 2π and 4π nitrogen oxides. Bell, Thomas N.; Perkins, Kathryn A.; Perkins, Peter G. (Dep. Chem., Simon Fraser Univ., Burnaby, BC Can. V5A 1S6). *Can. J. Chem.* 1987, 65(3), 545-8 (Eng). A theor. study is presented of the relative enthalpies (calcd. through heats of atomization) of the complexes of the silanes SiF_4 , SiF_3Me , and SiF_2Me_2 , with ground state 2INO , and exciplexes with excited state $4\pi\text{NO}$. The calcns. favor an increasing relative stability of the complexes and exciplexes with silanes in the order $\text{SiF}_4 < \text{F}_3\text{SiMe} < \text{F}_2\text{SiMe}_2$ with, in each particular case, a geometry favoring the $\gg\text{SiON}$ over the $\gg\text{SiNO}$ arrangement.

^{known} like
SiF₃CH₃-NO

(H) 

C.A. 1987, 106, N24

SiO_xN_y

1989

8 БЗ053. Термическое азотирование диоксида кремния при атмосферном давлении. Физико-химические и электрические характеристики. Thermal nitridation of silicon dioxide at atmospheric pressure. Physico-chemical and electrical characterization / Chartier J. L., Plantard M., Serrari A., Le Bihan R., Rigo S., Ledys J. L. // Appl. Surface Sci.— 1989.— 40, № 1—2.— С. 65—76. — Англ.

Оксинитриды кремния SiO_xN_y получены обработкой SiO_2 при 1100°C в атмосфере NH_3 при $P=1$ ат. Физ.-хим. св-ва Пл исследованы методами электронной спектроскопии, нейтроноактивац. анализа и др. Установлена конц-ия О и N в слоях разной толщины при различном времени термообработки, а также зависимости электр. св-в Пл от предыстории образцов.

Л. А. Резницкий

х. 1990, № 8.

Si-N-Cl-H

1989

111: 45988e Computer calculation of phase diagrams of silicon-nitrogen-chlorine-hydrogen, silicon-carbon-chlorine-hydrogen, and aluminum-nitrogen-chlorine-hydrogen systems for synthesis of silicon nitride and carbide and aluminum nitride. Fuwa, Akio; Shimizu, Yutaka; Ohasi, Toshiyasu; Kobayashi, Tadashi (Dep. Mater. Sci. Eng., Waseda Univ., Tokyo, Japan 160). *Shigen to Sozai* 1989, 105(2), 195-200 (Japan). Equil. phase diagrams of Si-N-Cl-H, Si-C-Cl-H, and Al-N-Cl-H systems at 1473 K and 1 atm. were constructed and presented on the basis of computer calcn. (SOLGASMIX-PV program) using the JANAF thermochem. data in order to find equil. synthetic conditions of Si_3N_4 , SiC, and AlN from gaseous raw mixts. Yields of Si_3N_4 from SiHCl_3 - NH_3 system, of SiC from SiH_2Cl_2 - C_2H_2 system, and of AlN from AlCl_3 - NH_3 system calcd. by using the phase diagrams were max. at 50 mol% of SiHCl_3 , 80 mol% of SiH_2Cl_2 , and 10 mol% of AlCl_3 , resp., at 1473 K and 1 atm. The phase diagrams were further applied to calcn. of chem. species in the gas phase and of Gibbs free energy change in the chem. vapor deposition processes. The calcn. of the free energy changes on $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ - CH_4 and $-\text{C}_2\text{H}_2$ systems (x, 0-4) revealed that the SiH_4 - SiCl_4 - CH_4 system was the best of synthesis by the chem. vapor deposition process of SiC. H. Einaga

pasthal
guayama

(4) ~~5~~

C.A. 1989, III, v6

Si-C-Cl-H

$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

1989

/ 111: 141668w Interaction in the silicon tetrafluoride-ammonia system. Sakharov, A. V.; Sukhoverkhov, V. F.; Ennan, A. A.; Gel'mbol'dt, V. O. (Odess. Gos. Univ., Odessa, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1989, 34(7), 1914-16 (Russ). The phase diagram of the $\text{SiF}_4\text{-NH}_3$ system was constructed from -196 to $+40^\circ$ from DTA data. The only compds. obsd. were $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ and $\text{SiF}_4 \cdot \text{NH}_3$, contrary to the report of the existence of $\text{SiF}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ by V. A. Rupcheva et al. (1984). Two eutectics occur at -80 and -130° and for SiF_4 5 and 93 mol %. The compd. $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ congruently m. 166° .

(M)

C.A. 1989, 111, N 16

HSiN^-

1990

Musaev D. G.,
Yakovson V. V. et al.

pacrim
et. n.

Mol. Strukt. 1990,
18-24.

(cur. ● HCN^- ; III)

$(ND_4)_2 SiF_6$

DM 34765

1990

9 БЗ022. Теплоемкость дейтерированного кубического фторосиликата аммония $(ND_4)_2 SiF_6$ от 6 К до 343 К. Heat capacity of deuterated cubic ammonium hexafluorosilicate $(ND_4)_2 SiF_6$ from 6 K to 343 K / Smith D., Weir R. D., Westrum E. F., (Jr.) // J. Chem. Thermodyn.—1990.— 22, № 5.— С. 421—429.— Англ.

Теплоемкость C_p $(ND_4)_2 SiF_6$ (куб.) (I) измерена в интервале т-р 6—343 К в адиабатич. калориметре. Аномалии C_p отсутствуют. Точность измерений C_p 1% при 10 К и 0,15% выше 30 К. Эксперим. данные представлены ур-нием $C_p = 3D(\theta_1/T) + 3E(\theta_2/T) + 6E(\theta_3/T) + C_{int} + 2C_{rot}$, где θ_i и E , D характеристич. т-ры и дебаевские и эйнштейновская ф-ции, C_{int} — вклад внутренних колебаний иона ND_4^+ , C_{rot} — вращательный вклад. Макс. вклад вращательной компоненты в C_p установлен в интервале 220—230 К. Рекомендованы значения термодинамич. ф-ций при 298 К, $C_p/R = 29,87 \pm 0,03$, $(S_{298} - S_0)/R = 36,73 \pm 0,05$, $(H_{298} - H_0)/RK = 5495,8 \pm 5,5$, $\Phi^*/R = 18,30 \pm 0,03$.
Л. А. Резницкий

Г. 298

X. 1991, № 9

$(ND_4)_2SiF_6$

Im 34765

1990

113: 121726b Heat capacity of deuterated cubic ammonium hexafluorosilicate $(ND_4)_2SiF_6$ from 6 K to 343 K. Smith, David; Weir, Ron D.; Westrum, Edgar F., Jr. (Dep. Chem., Pennsylvania State Univ., Hazleton, PA 18201 USA). *J. Chem. Thermodyn.* 1990, 22(5), 421-9 (Eng). The heat capacity of deuterated cubic ammonium hexafluorosilicate, $(ND_4)_2SiF_6$, was measured from 6 to 343 K by adiabatic calorimetry. The curve of heat capacity against temp. is smooth and without anomalies. Values of the std. thermodyn. quantities are tabulated below 350 K. Anal. of the heat-capacity results yielded a librational wavenumber of the ND_4^+ ion of about 122 cm^{-1} and a max. in the rotational heat capacity lying between 220 and 230 K.

(6)

C.A. 1990, 113, N 14

$SiNxOy$

1991

24 В7. Особенности синтеза слоистого оксинитрида кремния путем последовательной имплантации ионов кислорода и азота в кремний. Peculiarities of buried silicon oxynitride layer synthesis by sequential oxygen and nitrogen ion implantation in silicon / Danilin A. B., Drakin K. A., Kukin V. V., Malinin A. A., Mordkovich V. N., Petrov A. F., Saraykin V. V., Vyletalina O. I. // Nocl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B.— 1991.— 58, № 2.— С. 191—193.— Англ.

Изучен синтез слоистого оксинитрида кремния путем последовательной имплантации в Si ионов кислорода и азота (соотв. O^+ и N^+). Т-ра при синтезе составляла $\sim 250^\circ C$. В ходе опытов варьировали дозу ионов O^+ и N^+ . В ходе имплантации т-ра повышалась до $350^\circ C$. Далее образец 2 ч выдерживали в атмосфере N_2 при $1200^\circ C$. Полученные образцы изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии, масс-спектрометрии втор. ионов, ИК-трансмиссионной спектроскопии. Созданные слои имели толщину 0,12—0,185 мкм. Если отношение дозы N^+ к дозе O^+ к дозе O^+ 3,5, слои аморфизировались.

С. С. Бердоносков

X. 1991, № 24

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

1991

23 Б3030. Термохимия системы $\text{Si}-\text{O}-\text{N}-\text{C}$ в связи с образованием нитрида кремния. Thermochemistry of the $\text{Si}-\text{O}-\text{N}-\text{C}$ system with relation to the formation of silicon nitride / Durham S. J. P., Shanker K., Drew R. A. L. // Can. Met. Quart.— 1991.— 30, № 1.— С. 39—43.— Англ.; рез. фр.

Термодинамическое моделирование процессов в системе $\text{Si}-\text{O}-\text{N}-\text{C}$ при высоких T -рах выполнено с целью прогнозирования оптимальных условий образования Si_3N_4 (I). Основное внимание уделялось расчету $\Delta_r G$ р-ций

$$3\text{SiO}(g) + 3\text{C}(s) + 2\text{N}_2(g) = \text{I}(s) + \text{CO}(g),$$
$$3\text{SiO}(g) + 3\text{CO}(g) + 2\text{N}_2(g) = \text{I}(s) + \text{CO}_2(g), \quad 3\text{SiO}_2(g) +$$
$$+ 6\text{C}(g) + 2\text{N}_2(g) = \text{I}(s) + 6\text{CO}(g).$$

Условия синтеза α -I чувствительны к содержанию O_2 и CO в газ. смеси. При низких конц-ях O_2 и CO в интервале $1400-1600^\circ\text{C}$ образуется α -I. При высоком содержании CO и 1600°C увеличивается выход SiC , а при понижении T -ры и высоких $P(\text{O}_2)$ равновесие сдвигается в сторону образования оксинитрида $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Приведены расчетные диаграммы $\lg P(\text{O}_2) - \lg P(\text{CO})$ и $\lg a_c - \lg P(\text{CO})$ с указанием фазовых полей образующихся соединений при $1673-1873\text{ K}$.

Л. А. Резницкий

Х. 1991, № 23

SiNFxHy

Am 35 370

1991

114: 89476c Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the silicon-nitrogen-hydrogen-fluorine system. Melius, Carl F.; Ho, Pauline (Combust. Res. Facil., Sandia Natl. Lab., Livermore, CA 94551-0969 USA). *J. Phys. Chem.* 1991, 95(3), 1410-19 (Eng). A self-consistent set of heats of formation for over 30 mols. in the Si-N-H-F system is obtained from a combination of ab initio electronic structure calcs. and empirical corrections. The mols. studies include the H_nSiNH_m and F_nSiNH_m species and some of the $H_nSi(NH_2)_m$, $F_nSi(NH_2)_m$, and $H_nN(SiH_3)_m(SiF_3)_l$ species, plus several transition states for the decompn. of silylamine.

(ΔH_f , observed)

C.A. 1991, 114, N10

$N_2H_6SiF_6$

1992

118: 28065d Enthalpies of formation of hydrazinium salts of some fluoro anions. Burgess, J.; Peacock, R. D.; Lutar, K.; Räsänen, A.; Zemva, B. (Dep. Chem., Univ. Leicester, Leicester, UK LE1 7RH). *J. Fluorine Chem.* 1992, 59(2), 193-5 (Eng). The enthalpies of soln. of the salts $N_2H_6SiF_6$, $N_2H_6ZrF_6$, $N_2H_6(BF_4)_2$, and $(N_2H_5)_2GeF_6$ were measured and the enthalpies of formation of $N_2H_6SiF_6$, $N_2H_6(BF_4)_2$, and $(N_2H_5)_2GeF_6$ were estd.

$(\Delta_f H)$

(+2) ~~11~~

C. A. 1993, 118, 114

Si-N

1992

120: 254676b Optimized phase diagram of the Si-N system.
Danilenko, N. S.; Danilenko, V. M. (Russia). *Sourem. Dostizh. Obl.
Fiz. Materialoved.* 1992, 10-12 (Russia). Edited by Skorokhod, V. V.
Inst. Probl. Materialoved. Akad. Nauk Ukr.: Kiev, Ukraine.
Optimized const. for the phases in the Si-N system were evaluated
and a phase diagram was constructed.

gray group.

C. A. 1994, 120, N 20

SiO₂ N₂

1992

10 Б3078. Термодинамический расчет условий осаждения оксинитридов кремния из газовой фазы / Лапенкова С. В., Варламов А. Г., Ширяев А. А., Григорьев Ю. М. // Ж. неорганич. химии.— 1992.— 37, № 2.— С 403—410.— Рус.

Проведены термодинамич. расчеты возможных равновесных продуктов в системе Si—N—C—O—H при различных т-рах и соотношениях элементов. Система рассмотрена на примере газовых смесей $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3 + \text{X}$, где $\text{X} = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, в диапазоне т-р 300—3000 К и общем давл. 1 атм. При получении смеси фаз оксида и нитрида кремния методом газофазного синтеза из кремнийорг. соединений, аммиака и окислителя необходимо сильное разбавление смеси водородом для предотвращения выделения конденсированного углерода. Соотношение между оксидом и нитридом можно регулировать конц-ией окислителя. Для уменьшения выхода свободного углерода использованы окислители, не имеющие в своем составе углерода — $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{NO}_2$.

X-1992, N 10

SiON

1992

) 8 E381. Получение SiON с помощью химического осаждения из паров, вызванного излучением ArF-лазера. Deposition of SiON by ArF laser CVD / Löffler-Peters A., Müller J., Ebert T. // Appl. Surface Sci.— 1992.— 54.— С. 121—124.— Англ.

Методами ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и эллипсометрии изучены пленки SiON полученные из двух различных источников (1) SiH₄, N₂ и NH₃ и (2) SiCl₂H₂, N₂O и NH₃ с применением излучения эксимерного ArF-лазера. Показано, что при использовании только SiH₄ или SiCl₂H₂ осаждения пленок не

(дп)

ф. 1992, № 8

происходит, лишь добавление N_2O или NH_3 при той же плотности энергии лазерного излучения вызывает реакцию. В зависимости от т-ры подложки скорости роста составляли 20—50 нм/мин. В случае процесса с $SiCl_2H_2$ показатель преломления n осажденных пленок составлял $1,441 \pm 0,006$ независимо от толщины пленки при всех т-рах. Добавка NH_3 к SiH_4 или $SiCl_2H_2$ приводила к росту n до 1,81 и 1,75 соответственно. При осаждении одновременно с N_2O и NH_3 величина n менялась от 1,41 до 1,81. Показано, что осаждение из SiH_4 ограничено поверхн. реакциями, а осаждение из $SiCl_2H_2$ — диффузией при более высоких т-рах. Пленки, осажденные из SiH_4 , имели более высокую плотность и лучшее качество, чем пленки, осажденные из $SiCl_2H_2$.

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

1992

18 Б3080. Термическое исследование синтеза криптогалита. Thermal study synthesis of cryptohalite / Abdel Rehim A. M. // J. Therm. Anal.— 1992.— 38, № 3.— С. 475—486.— Англ.; рез. нем.

Методами ДТА, ДТГ, ТГА и РФА изучен синтез криптогалита $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (I) по р-ции NH_4F (II) с кварцем (III). Смеси II и III составляли при соотношениях II и III от 50 до 150% от теор. Установлено, что I образуется при 125—155°С с эндотермич. эффектом, а при 330—335°С интенсивно диссоциирует. Одновременно, наряду с I, образуется двойная соль (при избытке II) I·II. Полученный I — бесцветные кристаллы с кубич. решеткой. При высоких т-рах III также реагирует с II с образованием SiF_4 , NH_3 , HF и H_2O .
Л. Г. Титов

структура

х. 1992, N 18

Si₂N

1993

/ 2 БЗ045. Изучение паровой фазы системы нитрид бора—расплав кремния /Алешко-Ожевская Л. А., Багаратьян Н. В., Емельянов А. М., Львов А. Ю., Макаров А. В., Прончатов А. Н. //Высокочист. вещества.—1993.—№ 4.—С. 145—152.—Рус.;рез. англ.

(4)

Эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральной регистрацией компонентов паровой фазы изучен состав пара системы нитрид бора—расплав кремния. Установлено, что в паре присутствуют азот, атомарный кремний, молекулы Si_2 и Si_2N . Определены парц. давл. Si , Si_2 и Si_2N в интервале 1685—1825 К и уровень загрязнения бором расплава кремния при его контакте с BN при 1723 К.

X. 1994, № 2

Si-N-H-F

1994

Ho, P.; Melius C.F.,

m.x.cb-la Mater. Res. Soc. Sci. Proc.,
ray.mon-n 1994, 325. (Metal-Organic
Chemical Vapor Deposit.
Electronic Ceramics), 131-8.

CA. 1994, 121, N 10

(см. оригинал)

Судебная

1994

Si - N-H

Ho, P;

Melius C.F.,

Mater Res Soc. Sci.

Proc. 1994, 335 Metal-

m. x. et-va

Organic Chemical Vapor

2ay. uon-A

Deposit. Electronic Ceramics,

121-8.

C.A. 1994, 124, NPD

(all. opm.)

1995

F: SiH_3NO_2

P: 1

5B129. Квантово-химическое исследование таутомерии SiH_3NO_2 - SiH_3ONO / Tnag Zuo-Hua, Chen Jian-She, Sun Ze-Min, Tian An-Min, Yan Guo-Sen // Gaodeng xuexiao huaxun xuebao = Chem. J. Chin. Univ. - 1995. - 16, N 5. - С. 761-764. - Кит.; рез. англ.

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП исследована поверхность потенциальной энергии изомеризации SiH_3NO_2 - SiH_3ONO . Приведены х-ки реагента, продукта и переходного состояния. Показано, что оба изомера стабильны и барьер активации невелик.

P. X. X. N5, 1996

Si-N
Si-N-H

1996

124: 296838u Thermodynamic consideration of Si-N and Si-H-N systems for silicon nitride powder production in thermal plasma. Kostic, Zivota G.; Stefanovic, Predrag Lj.; Pavlovic, Pavle B. (Lab. Thermal Eng. Energy, VINCA Inst. Nuclear Sciences, 11001 Belgrade, Yugoslavia). *Ceram. Int.* 1996, 22(3), 179-186 (Eng). The results of equil. compn. and total enthalpy computation at 1000-6000 K and 1 bar for Si-N and Si-H-N systems are presented. These data enable temp. and energy parameters detn. and optimization of the process for ultrafine silicon nitride powder prodn., in which silicon powder evapn. in a nitrogen thermal plasma is followed by quenching with nitrogen or ammonia.

термодинам.
анализ
систем

C. A. 1996, 124, N 22

Si-O-N

1996

124: 350365c Thermodynamics of the Si-O-N systems: I, high-temperature study of the vaporization behavior of silicon nitride by mass spectrometry. Rocabois, Philippe; Chatillon, Christian; Bernard, Claude (Lab. Thermodynamique Physico-Chimie Metallurgiques, E.N.S.E.E.G., 38402 Saint Martin d'Heres, Fr.). *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79(5), 1351-1360 (Eng). $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ powders are vaporized in effusion cells, and the gaseous phase, analyzed by mass spectrometry, is composed of N_2 , Si, Si_2 , Si_3 , SiN, and Si_2N . Owing to retarding vaporization of N_2 , effusion cells with different orifice sizes are used in order to det. the evapn. coeff. for this species, which is then compared with previous Knudsen or Langmuir studies. Enthalpies of formation for SiN (g) and Si_2N (g) are detd.

Рекомендуем,
использовать,
масс спектры

C. A. 1996, 124, N 26

Si-O-N

1996

124: 350366d Thermodynamics of the Si-O-N system: II, stability of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$ by high-temperature mass spectrometric vaporization. Rocabois, Philippe; Chatillon, Christian; Bernard, Claude (Lab. Thermodynamique Physico-Chimie Metallurgiques, E.N.S.E.E.G., 38402 Saint Martin d'Heres, Fr.). *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79(5), 1361-1365 (Eng). The $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$ compd. is vaporized in a multiple Knudsen-cell connected to a mass spectrometer. Comparison of $\text{SiO}(\text{g})$ and $\text{N}_2(\text{g})$ pressures between different samples in the Si-N-O system, as triphasic or diphasic mixts. from $\text{Si}(\text{s})$, $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$, and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$, allows the detn. of the $\text{SiO}(\text{g})$ evapn. coeff. and consequently the calcn. of the equil. pressure of $\text{SiO}(\text{g})$. Then the std. enthalpy of formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$ is detd.: $\Delta_f H^\circ_m(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -887.5 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

масс спек-
троскопия

C. A. 1996, 124, N 26

SiH₃ + NO

1997

метрохим-
максим

127: 57877m Kinetics and Thermochemistry of SiH₃ + NO and SiD₃ + NO Reactions: Pressure Falloff and SiH₃-NO Bond Energy. Krasnoperov, Lev N.; Kalinovski, Ilia J.; Niiranen, Jukka T.; Gutman, David (Department of Chemical Engineering Chemistry and Environmental Science, New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ 07102 USA). *J. Phys. Chem. A* 1997, 101(27), 4929-4938 (Eng), American Chemical Society. The reactions of silyl and silyl-d₃ radicals with nitric oxide, SiH₃ + NO → SiH₃NO (1) and SiD₃ + NO → SiD₃NO (2), have been studied using pulsed excimer laser photolysis coupled with time-resolved photoionization mass spectrometry over the temp. range 301-817 K. The rate consts. were measured in the ranges $0.75 \times 10^{16} \leq [\text{He}] \leq 32.0 \times 10^{16}$ mols. cm⁻³ and $301 \leq T \leq 611$ K. Both reactions are in the pressure falloff regions considerably far from the true low-pressure limit. RRKM fittings using the Troe factorization approach yielded the low-pressure limit and high-pressure limit rate consts.: $k_{1,\text{tr}} = (3.12 \pm 0.12) \times 10^{-29}(T/298)^{-2.96 \pm 0.09}$ cm⁶ mol.⁻² s⁻¹, $k_{2,\text{tr}} = (9.02 \pm 0.40) \times 10^{-29}(T/298)^{-3.36 \pm 0.11}$ cm⁶ mol.⁻² s⁻¹, $k_{1,\text{inf}} = (3.9 \pm 1.1) \times 10^{-11}(T/298)^{-1}$ cm³ mol.⁻¹ s⁻¹, and $k_{2,\text{inf}} = (5.0 \pm 1.3) \times 10^{-11}(T/298)^{-1}$ cm³ mol.⁻¹ s⁻¹. Equil. consts. were measured in the temp. range 711-817 K. The std. enthalpies of reactions 1 and 2 were detd. using the third

C. A. 1997, 127, N 4

law method. The bond energies detd. are $\text{DH}^\circ_0(\text{H}_3\text{Si}-\text{NO}) = 153.7 \pm 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{DH}^\circ_{298}(\text{H}_3\text{Si}-\text{NO}) = 158.9 \pm 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{DH}^\circ_0(\text{D}_3\text{Si}-\text{NO}) = 156.1 \pm 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, and $\text{DH}^\circ_{298}(\text{D}_3\text{Si}-\text{NO}) = 160.8 \pm 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value of $\text{DH}^\circ_0(\text{H}_3\text{Si}-\text{NO})$ is ca. 30 kJ mol^{-1} higher than previous ests. Ab initio structural parameters were used to calc. the thermodyn. functions of SiH_3 , SiD_3 , SiH_3NO , and SiD_3NO . Both the singlet and the low-lying triplet states were taken into account for the adduct mols. The calcd. thermodyn. functions were used to obtain the std. entropies of the reactions 1 and 2: $\Delta S^\circ_{298}(\text{reaction 1}) = 143.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta S^\circ_{298}(\text{reaction 2}) = 146.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The rate consts. of the reaction $\text{SiH}_3\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{products (3)}$ were measured in the temp. range 301–611 K: $k_3 = (2.95 \pm 0.38) \times 10^{-13} (T/298)^{-1.59 \pm 0.29} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

H_3SiNO
 H_2SiNOH
 $HSiNHOOH$

($\Delta_f H_{298}^\circ$)

1997

126: 203840s Ab initio calculations and quantum statistical analysis of the SiH_3+NO reaction. Sengupta, Debasis; Nguyen, Minh Tho (Department of Chemistry, University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001-Leuven, Belg.). *Chem. Phys. Lett.* 1997, 265(1,2), 35-40 (Eng), Elsevier. Ab initio MO calcns. of the possible pathways for the $SiH_3 + NO$ reaction have been carried out at the QCISD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) level. Activation barriers, vibrational wavenumbers and moments of inertia of the relevant structures were then utilized for further calcn. of the rate consts. using quantum statistical Rice-Ramsperger-Kassel theory. Kinetic anal. shows that over a wide range of temps. and pressures, the disappearance of the reactants is primarily due to the formation of nitrososilane H_3SiNO adduct. At high temps. (>1800 K), however, the formation of $HNSi+H_2O$ becomes possible. Using higher level calcns., the std. heats of formation ($\Delta H_{f,298}^\circ$) of the product isomers are also estd., namely H_3SiNO : 162 kJ/mol, H_2SiNOH : 177 kJ/mol and $HSiNHOOH$: 129 kJ/mol, with a probable error of ± 10 kJ/mol; silylene form is thus the most stable isomer.

C.A. 1997, 126, N 15

F: SiNx:H

P: 1

131:248575 Structural properties of a-SiNx:H.
 Justo, J. F.; De Brito Mota Fazzio, A.; Schmidt,
T. M. Instituto de Fisica da USP Sao Paulo 05315-
970 Brazil Int. Conf. Phys. Semicond., 24th, Meeting
Date 1998, 1287-1290. Edited by: Gershoni, David. World
Scientific: Singapore, Singapore. (Eng 1999.

We have developed an interat. potential to describe hydrogenated amorphous silicon nitride (a-SiNx:H) using the Tersoff functional form. fitting parameters were found using a set of ab initio and exptl. results silicon nitride cryst. phase, and of mols. involving hydrogen. Using thi empirical model, we explored the structural properties of hydrogenated am silicon nitride through Monte Carlo simulations.

1999

$\text{SiO}_2\text{-NH}_3$ [Im. 41204]

2001

$\text{H}_2\text{N-Si-OH}$ Mingpei Zhou, Mohua Chen,

Chem. Phys. Lett., 2001,

349, 64-70.

Reactions of silicon dioxide with
ammonia molecules:

formation and characterization
of the $\text{SiO}_2\text{-NH}_3$ complex
and the $\text{H}_2\text{N-Si-OH}$ molecule.

$\text{SiH}_4 + \text{NH}_4^+$

2001

meo pem.
pacem
to makym
nup ga
"di hydrogen
bond".

134: 47126w Quantum Chemistry Investigation on the Dihydrogen Bond between Silicane and Ammonium. Zhu, Wei-Liang; Puah, Chum Mok; Tan, Xiao-Jian; Jiang, Hua-Liang; Chen, Kai-Xian (Department of Chemical Process Biotechnology, Singapore Polytechnic, Singapore, Singapore 139651). *J. Phys. Chem. A* 2001, 105(2), 426-431 (Eng), American Chemical Society. Quantum chem. calcns. are performed on the complex formed by silicane and ammonium in order to investigate the binding characteristics and nature of the dihydrogen bond. The calcn. results using B3LYP and MP2 methods with the basis sets from 6-31G* to 6-311++G(2df,2pd) reveal that the dihydrogen-bond angle is $\sim 180.0^\circ$ and that the bond length is $\sim 1.60 \text{ \AA}$. The calcd. enthalpies of formation of this complex using B3LYP/6-311++G(2df,2pd) and MP2/6-311++G(d,p) methods, cor. by basis-set superposition error (BSSE) and thermal energy, are -5.595 and -4.465 kcal/mol , resp. Taking into account our CCSD(T)/6-311++G(2df,2p) and G2 results, we suggest that the binding strength between SiH_4 and NH_4^+ is $-5.0 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$. The BSSE released from the B3LYP method seems

C.A. 2001, 134, N4

to converge at the basis set 6-311++G(d,p). In addn., charge distribution, electrostatic interaction energy, and the mol.-orbital coeff. anal. on all MOs of this complex show that s-s orbital interaction plays a key role in their bindings. Three intrinsic vibrational bands of this complex are identified by the normal-mode anal. on the calcd. vibration spectra. The thermodyn. parameters of the possible reaction between SiH_4 and NH_4^+ are also calcd., which show that the equil. consts. of this reaction are about 4.34×10^6 and 1.78×10^7 for the B3LYP/6-311++G(2df,2pd) and MP2/6-311++G(d,p) methods, resp. All of these results are helpful for us to better understand the nature and the characteristics of the dihydrogen bond and exploit its application.

Si NH_3

(Om. 41380)

2002

H Si NH_2

Mohua. Chen et al.,

J. Phys. Chem., 2002,

A106, N13, 3077-83.

Reactions of
and Germanium

Atomic Silicon
with Ammonia,