

K - Si

3090

1884

Truchot

Compt.rend.98, 1330 (1884.)

Li_2SiO_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6

(kp,p-p, ΔHf^0)

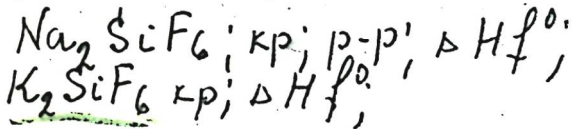
W,M

2085

1926

Hantke

1. An. ew. Chem. 39, 1065 (1926)



Circ. 500

u w

1945

2027

Na_2SeF_6 ; K_2SiF_6 ; Rb_2SiF_6 ;

Cs_2SiF_6 ; (cr, ΔHf^0)

Caillot

1. Ann. chim. 20, 367, 1945

M

Circ. 500

1412

1947

Над (K_2SiF_6)

Рысс И.Г.

Ж. физ. химии 1947, 21, 197-200

Растворимость ...

W

С.А., 1947, 6112b



K₂SiO₆ H. Wastenberg 1123

O. Wastenberg, ~~the~~ H_2O
4 H_2SiO_6 4 - H_2O , H_2O
Z. anorg. Chem. 275, 257

J. H. F.

11961

KSi
Si-Si, Si-Ge

RbSi,
CsSi,
KGe,
RbGe,
CsGe,

+5

x. 1962. 22

22B162. Взаимодействие щелочных металлов с полуметаллами. X. Кристаллические структуры KSi, RbSi, CsSi, KGe, RbGe и CsGe. Busmann E. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen. X. Die Kristallstrukturen von KSi, RbSi, CsSi, KGe, RbGe und CsGe. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1961, 313, № 1-2, 90—106 (нем.; рез. англ.).—Рентгенографически (методы Вейсберга и порошка, λ Cu) определены кристаллич. структуры KSi, RbSi, CsSi, KGe, RbGe, CsGe. Все соединения относятся к ф. гр. $P43n$, параметры решетки составляют соответственно: 12,62; 13,04; 13,50; 12,78; 13,19; 13,67 Å. Координаты атомов определены по проекциям Паттерсона и Фурье и сравнением F (выч.) и F (эксп.) для трехмерных данных (по порошкограммам). Приведены расстояния между атомами во всех структурах. Атомы Si и Ge в этих соединениях образуют 8 изолированных тетраэдров Si_4 и Ge_4 . Около этих тетраэдров расположены 16 атомов щел. металла. Каждый атом щел. металла окружен тетраэдром из 4 групп Si_4 и Ge_4 . Приведены значения J (эксп.) и J (выч.) линий рентгенограмм порошка. Сообщение IX см. РЖХим, 1962, 19B18.

Л. Миркин

⊗

X - 5179

1963

K₂ Si F₆

(Kp, термодик. свла)

Бамбуров В.Г.,

Тр. Ин-та химии АН СССР,

Уральский филиал, 1963, № 7, 27-31

ЕСТЬ Ф. И.

М

СА, 1964, 61, № 5, 5017e

1967

 K_8Si_{46}

10 Б419. K_8Si_{46} — силицид с клатратной структурой. Gallmeier J., Schäfer Herbert, Weiss Armin. K_8Si_{46} , ein Silicid mit Käfigstruktur. «Z. Naturforsch.», 1967, 22 b, № 10, 1080 (нем.)

Проведено полное рентгенографич. исследование (методы порошка и монокристалла, 700 рефлексов) фазы $K_8Si_{46}(KSi_{5,75})$. Кристаллы, обладающие металлич. блеском и устойчивые при нормальных атмосферных условиях, получены путем обработки элементарного Si парами K (800°). Параметры кубич. решетки a 10,30 Å, ф. гр. $Pm\bar{3}n$, ρ (эксп.) 2,39, ρ (выч.) 2,439. Ячейка содержит 8 атомов K и 46 Si. За основу модели принято на основе клатрата гидрита газов $8X \cdot 46H_2O$, где Si занимает место молекул H_2O , а пустоты между ними заняты

X. 1968. 10

атомами К. Структура уточнена так, что для 0, 1, 2, 3, 4 и 5 слосвых линий значения $R(hkl)$, соответственно, 0,097; 0,119; 0,122; 0,104; 0,133 и 0,094. Положение атомов: $Si_{(1)}$ в 6(c) $1/4; 0; 1/2$, $Si_{(2)}$ в 16(i) xxx с $x=0,185$, $Si_{(3)}$ в 24(k) Oyz с $y=0,306$, $z=0,118$, $K_{(1)}$ в 2(a) 000, $K_{(2)}$ в 6(d) $1/4; 1/2; 0$. Каждый атом Si в структуре окружен по тетраэдру 4 соседними Si. Две независимые группы (каждая из 20 атомов Si) образуют 2 пентагональных додекаэдра, расположенных по узлам объемноцентр. кубич. решетки, но повернутых друг относительно друга на 90° . Между этими группами образуются 14-гранники с 2 шестиугольными и 12 пятиугольными гранями. В центрах додекаэдров и 14-гранников располагаются атомы К. Межатомные расстояния Si—Si 2,32—2,42 и К—Si 3,30—3,64Å.

А. А. Воронков

A-1063

1964

K₆Si₄₆ ; NaGe₄ " gp.
(кр. сг-рр)

Hagemuller P., Naslain R., Pouchard J.,
Cros C.,

Alkali Metals, London, Chem. Soc.,
1964, 207-221

М

сг-рр - ф. 12

K_2TiF_6 , K_2TiO_3 , K_2SiF_6 , K_2SiO_3 (ΔZf, p) 1967

Шевченко Ф.П., Ротлов Д.Д. X-6394

Тр. Ин-та химии. Уральский фол. СССР

1967, Вып 14, 103-106

Термодинамические расчеты,
возможных в системе $KF-TiO_2-SiO_2$.

есть Ф.К.
М, 5 (Ф)

РНХ Урал, 1968

175331

X 3972

1968

Na_2SiF_6 (к-форм), NaCl , KCl , K_2SiF_6
(к-р).

Демидарский Ю. К., Черноб Р. В.,
Точов А. Т.

Укр. хим. Ж., 1968, 34(9), 880-889.

СЗ, 1969, 70, ч. 6, 23663 с. ЕСТЬ Ф. К.
М

$\text{Na}_3\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_3$, 10 1969

$\text{NaBi}_4[(\text{PO}_4)^{3-} + 5\text{O}^{2-}]^{13-}$, $\text{K}_3\text{Bi}_4[(\text{PO}_4)^{3-} + 5\text{O}^{2-}]^{13-} (\text{T}_m)$

Беруль С.И., Солоуза С.В. X4335

Ж. неорг. химии, 1969, 14, №11, 3137-3139

Взаимодействие оксида висмута с
жесткими фосфатами металлов первой
группы.

РЖ Хим., 1970

651015



БФ

K_2SiF_6
2

[ВФ 4234-X]

1969

24 Б998. Исследование термической диссоциации систем, содержащих кремнефторид калия. Делмарский Ю. К., Голов О. Г., Чернов Р. В. Дослідження термічної диссоціації систем, що містять кремнефторид калію. «Укр. хім. ж.», 1969, 35, № 6, 563—568 (укр.); «Укр. хим. ж.», 1969, 35, № 6, 563—568 (русск.)

Р. Трап.
Статическим методом Юнга определено давление диссоциации нек-рых разрезов систем: $NaCl-K_2SiF_6-KF$; $KCl-K_2SiF_6-KF$; $NaCl+KCl (1:1)-K_2SiF_6-KF$. Показано, что давление диссоциации K_2SiF_6 в присутствии растворителей — KF , KCl и $NaCl$ и их эквимольной смеси — ниже по сравнению с давлением диссоциации чистого K_2SiF_6 . Установлено, что величины давления диссоциации в системах $K_2SiF_6+KF-NaCl$; K_2SiF_6+

X. 1969. 24

+KF—KCl; $K_2SiF_6 + KF \rightarrow NaCl + KCl$ (1:1) возрастают по сравнению с давлением диссоциации $K_2SiF_6 + KF$ по мере увеличения содержания MCl (M—K, Na) до максимума, а затем снижаются до давления паров MCl. По мере увеличения размера катиона щел. металла в системе $K_2SiF_6 + KF \rightarrow MCl$ давление диссоциации расплавов падает. Определена т-ра разложения чистого K_2SiF_6 и т-ра плавления расплава, получающегося при плавлении $K_2SiF_6(K_2SiF_6 + KF)$.

Резюме

A-1437

1969

Li, Na, K, Ba, NH_4 - кремнефториды,
ортофосфаты, гексафтортитанаты,
гексафторомолибдаты, гексафторотанталаты
(OH_4)

Раков Э.К., Братишко В.Д., Марини-
на Л.К., Судариков Б.Н.,
Гр. Моск хим.-техн. ин-та им. Д.И. Мен-
делеева, 1969, вып. 62, 32-34. М

(K-Si)

ΔHf;
жесткость
связи

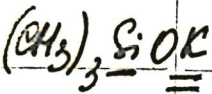
Такахаши К.,
Носино Т.

1970

У. Серам. Soc. Яп.,
1970, 78, 1902, 329.

● (Cu. Si-Si) I

1970



крист.
структура

18 Б411. Рентгенографическое и масс-спектрометрическое исследование триметилсиланоатов щелочных металлов. Weiss Erwin, Hoffmann Klaus, Grütz-macher Hans-Friedrich. Röntgenographische und massenspektrometrische Untersuchung der Alkalitrimethylsilanolate. «Chem. Ber.», 1970, 103, № 4, 1190—1197 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически исследованы (метод порошка, λ Cu- K_α) соединения $(\text{CH}_3)_3\text{SiOM}$, где $M = \text{K}$ (I), Rb (II), Cs (III). Параметры кубич. решетки: a 8,844 Å (I); a 9,019 Å (II); a 9,295 Å (III); ф. гр. I—III $P\bar{4}3m$. I—III кристаллизуются в виде тетрамеров, аналогичных $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOM}]_4$. Межатомные расстояния: K—O 2,61; Si—O 1,60; Si—CH₃ 1,81; CH₃—CH₃ 3,87 (I) и Rb—O

+2

X. 1970. 18



2,74; Si—O 1,61; Si—CH₃ 1,83; CH₃—CH₃ 3,92 (II). Углы связей: KOK 92°, OKO 88°, KOSi 123°, OSiCH₃ 110°, CH₃SiCH₃ 109° (I), RbORb 93°, ORbO 87°, RbOSi 123°, OSiCH₃ 109°, CH₃SiCH₃ 110° (II). Масс-спектры (МС) получены при т-ре испарения I (70—80°), II и III (80—100°). На основании МС сделан вывод, что в отличие от M=Li и Na в газовой фазе структуры I и III не гексамерны, а тетрамерны.

В. А. Валовой

БФР 9031-X

1975



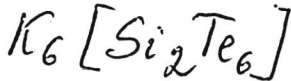
(T_m)

15 Б986. Система $NaF-KF-SiF_4$. Мошненко В. М., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. «Ж. неорг. химии, 1975, 20, № 4, 1061—1063

Визуально-политермическим и ДТА методами анализов изучены системы $KF-K_2SiF_6$ и часть тройной системы $NaF-KF-SiF_4$. В системе $KF-K_2SiF_6$ имеется одно конгруэнтно плавящееся соединение K_3SiF_7 и две разграничивающие эвтектики. Поле диаграммы плавкости тройной системы $NaF-KF-SiF_4$ разграничено кристаллизацией пяти солей: NaF , KF , K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 и K_3SiF_7 , к-рые сходятся в двух тройных эвтектич. точках.

Резюме

2. 1975 N15



1978 -

4 БЗ41. Кристаллическая структура гексакалий гексателлур дисиликата $K_6[Si_2Te_6]$. Dittmar Günter. Die Kristallstruktur des Hexakaliumhexatellurodisilicats. $K_6[Si_2Te_6]$. «Acta crystallogr.», 1978, B34, № 8, 2390—2393 (нем.; рез. англ.)

 (Tr) ?

Рентгенографически определена структура (методы Вейсенберга, прецессий и дифрактометра; λ Cu и Mo, 1305 см⁻¹, жений, прямой метод определения знаков структурных амплитуд, МНК, анизотропное приближение, $R=0,061$) кристаллов $K_6Si_2Te_6$, синтезированных взаимодействием элементов в вакууме при т-ре 630°. Параметры монокл. решетки: a 9,652, b 13,621, c 8,902 Å, ρ (изм.) 3,36, ρ (выч.) 3,37, $Z=2$, ф. гр. $C2/m$. Особенностью структуры является тот факт, что атомы Si не находятся в обычном тетраэдрич. окружении из атомов Te, а образуют группировки Si_2Te_6 , в к-рых каждый из атомов Si характеризуется почти правильным тетра-

X1979, NY

эдрич. окружением из трех атомов Te и одного атома Si (Si—Te 2,504, 2,523 Å, Si—Si 2,40). Идеальная симметрия этих группировок $32/m$ понижена до $2/m$. Отмечается, что соединение является первым примером структуры с подобными необычными структурными единицами. Между собой группировки Si_2Te_6 связаны атомами K, находящимися в 2 типах координации: октаэдрич. (K—Te 3,454—3,814) и тригонально-призматич. (K—Te 3,453—3,698).

С. В. Соболева

K_2SiF_6

1981

5 Б949. Исследование состава продуктов пиро-
гидролиза фторосиликата калия. Тесленко В. В.,
Раков Э. Г., Богатов К. Б., Харитонов В. П.,
Демидов В. П. «Изв. вузов. Химия и хим. технол.»,
1981, 24, № 10, 1191—1195

В диапазоне т-р 25—827°С проведен термодинамич.
анализ ряда р-ций в системе K_2SiF_6 (тв.) (I)—
 H_2O (газ.). Показано, что пирогидроллиз I становится
более вероятным, чем термич. разл. соли, выше 500°С;
наиболее вероятными продуктами являются силикат
калия, к-тый модуль к-рого уменьшается с ростом
т-ры, и KF. Динамич. изотермич. методом в интервале
т-р 500—750°С и парц. давл. паров воды 0,03—1,00 атм
с привлечением хим., рентгенофазового, ИК-спектро-
скопич. и ДТА методов анализа установлено, что пиро-
гидролиз I протекает по р-ции $I + 2,5 H_2O \rightarrow KF +$
 $+ 0,5 K_2Si_2O_5 + 5 HF$.
Автореферат

пирогидролиз

Х. 1982, 19, N5.

K_2SiF_6

1982

' 98: 186686e Thermodynamics of the interaction of fluorosilicates of potassium, zinc and lead with sodium soluble glass in acid-resisting compositions. Babushkina, M. I.; Babushkin, V. I. (USSR). *Deposited Doc.* 1982, VINITI 1668-82, 7 pp. (Russ). Avail. VINITI. Activities in the systems and free energies of 12 possible reactions between $(Na_2O.nSiO_2)_{glass}$ ($n = 1-4$) with K_2SiF_6 , ZnSiF₆, or PbSiF₆ and H₂O were detd. at 298-473 K.

$\Delta_2H;$

(+2) 

C. A. 1983, 98, N 22.

$K_4Si_4Te_{10}$

1982

1) 8 Б432. $K_4Si_4Te_{10}$. Первый силикат теллура с алмазоподобными анионами $Si_4Te_{10}^{4-}$. $K_4Si_4Te_{10}$, das erste Tellurosilicat mit Adamantan-analogen $Si_4Te_{10}^{4-}$ -Anionen. Eisenmann Brigitte, Schäfer Herbert. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1982, 491, № 8, 67—72 (нем.; рез. англ.)

Осуществлен синтез (взаимодействием элементов в атмосфере Ar при t -ре 650°), хим. и рентгенографич. (методы Вейсенберга, прецессии и дифрактометра, λ Cu и Mo, МНК, анизотропное приближение, R 0,077 для 1828 отражений) исследования кристаллов $K_4Si_4Te_{10}$. Параметры ромбич. решетки: a 21,258, b 12,005, c 10,608 Å, ρ (изм.) 3,79, ρ (выч.) 3,85, Z 4, ф. гр. $R\bar{3}m$. Атомы Si находятся в искаженной тетраэдрич. координации из атомов Te (Si—Te 2,431—2,551 Å). Тетраэдры $SiTe_4$ соединяются по 4 общим ребрам в алмазоподобные изолированные анионы $Si_4Te_{10}^{4-}$, аналогич-

синтез,
параметры
решетки

Х. 1983, 19, № 8

ные по строению анионам $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$, $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ и молекулам P_4S_{10} . Между собой анионы $\text{Si}_4\text{Te}_{10}^{4-}$ соединяются катионами K^+ , находящимися в 2 типах координац. окружения: октаэдрич. и неправильного 8-кратного ($\text{K}-\text{Te}$ 3,428—4,211 Å). В $\text{K}_4\text{Si}_4\text{Te}_{10}$ впервые отмечена тетраэдрич. координация атомов Si атомами Te; в других соединениях (Si_2Te_3 , $\text{K}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$) имеет место октаэдрич. окружение гантелей Si_2 атомами Te.

С. В. Соболева

KCl-K₂SiF₆

1983

KCl-K₃SiF₇

u g.

payol. guarp.

99: 11710b Fusibility of the potassium fluoride-potassium chloride-potassium hexafluorosilicate system. Boiko, O. I.; Chernov, R. V. (Inst. Obshch. Neorg. Khim., Kiev, USSR). *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* 1983, 49(5), 548-51 (Russ). DTA, visual-polythermal, and x-ray phase anal. data were used to construct the phase diagrams of the KCl-K₂SiF₆, KCl-K₃SiF₇, and KCl-KF-K₂SiF₆ systems. Both binary sections are simple eutectic type with eutectics at 655, 660° and ~58, ~79 mol % KCl, resp. Two ternary eutectics occur at 587, 637° and KCl 48.3, 63.3, KF 45.7, 9.7, K₂SiF₆ 6.0, 27.0 mol %, resp.

C. A. 1983, 89, N2



1983

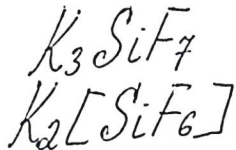
19 Б960. Термическое разложение $K_2[SiF_6]$ с учетом примесей, введенных при получении образцов, и влияние окружающей атмосферы. Die thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$ unter Berücksichtigung herstellungsbedingter Verunreinigungen und des Einflusses der Gasatmosphäre. Kolditz L., Wilde W. «Z. Chem.», 1983, 23, № 4, 144 (нем.)

термическое
разложение

х. 1983, 19,
N 19

С помощью ГХ, высокоточной рентгенографии и масс-спектрометрии изучено влияние примесей на термич. разл. K_2SiF_6 (I). Образцы I, полученные из SiO_2 и плавиковой к-ты с последующей нейтрализацией поташом, содержат примеси кислорода и водорода, по-видимому, в виде химически связанных групп OH. При получении из хлоридов в образцах I содержится незначит. кол-во примесей хлорид-иона. Наиболее чистые образцы I получены обработкой их в токе фтора. При нагревании образцов I, содержащих OH-ионы, до 600° , в парах обнаружены следы воды, а в остатке после термич. разл. I — силикат калия. Разл. I идет через промежут. образование K_3SiF_7 с конечным продуктом KF.

Л. Г. Титов



1983

23 Б942. О получении фазы K_3SiF_7 термическим разложением $K_2[SiF_6]$. Zur Bildung der Phase K_3SiF_7 durch thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$. Kolditz L., Wilde W., Bentrup U. «Z. Chem.», 1983, 23, № 7, 246—247 (нем.)

С помощью ДТА и ТГА изучено термич. / разл. $K_2[SiF_6]$ (I). Показано, что образование K_3SiF_7 (II) не происходит непосредственно при термич. разл. I, а по схеме: 1) $I \rightarrow 2KF + SiF_4$; 2) $3KF + SiF_4 \rightarrow II$; 3) $KF + I \rightarrow II$.

Л. Г. Титов

термич.

разложение

х. 1983, 19, 1123

1984

~~1984~~ K_2SiF_6 K_p

5 БЗ167. Особенности термического разложения кремнефторида калия. Чернов Р. В., Дюбова Л. Д. «7 Всес. симп. по химии неорган. фторидов, Душанбе, 9—11 окт., 1984». М., 1984, 343

Методами дериватографии, термогравиметрии и рентгенографии с использованием хим. анализа изучены термич. св-ва K_2SiF_6 (I) в условиях, необходимых для электролитич. получения кремния. Исследована термич. устойчивость индивидуального I, в расплаве (I—KCl) эвт. и с добавками SiO_2 и CuO . Изучение термич. диссоциации I подтвердило образование более устойчивых соединений K_3SiF_7 , и возможного соединения $2 I \cdot KF$, существующего в узкой т-рной области $830—850^\circ C$. До-

X. 1985, 19, 45

бавки до 9,3% SiO_2 и до 1,1% CuO практически не влияют на кинетику разложения соли при 700—750° С и замедляют ее при 800° С. Процесс разложения I в жидк. фазе (I — KCl) эвт. замедляется по сравнению с термич. диссоциацией в тв. фазе. Введение добавок CuO (до 1,1%) понижает, а SiO_2 (до 5,1%) повышает скорость разложения кремнефторидных расплавов при 700° С. Установлено, что существенное влияние на термич. стабильность расплава I — KCl оказывает материал тигля.

По резюме

K_2SiP_2

1984

24 Б2024. K_2SiP_2 , фосфидополисиликат. K_2SiP_2 , ein Phosphidopolysilikat (IV). Eisenmann Brigitte, Somer Mehmet. «Z. Naturforsch.», 1984, B39, № 6, 736—738 (нем.; рез. англ.)

Проведен РСтА. (λ Мо, анизотропный МНК, R 0,043 для 399 отражений) кристаллов K_2SiP_2 , синтезированных взаимодействием элементов в вакууме 10^{-3} торр при t-ре 800°C . Параметры ромбич. решетки: a 12,926 Å, b 6,867, c 6,107, ρ (выч.) 2,061, Z 4, ф. гр. Ibat. Атомы Si в структуре находятся в тетраэдрич. координации из 4 атомов P (Si—P 2,272 Å). Тетраэдры соединяются ребрами в цепи, проходящие в направлении оси c и связанные между собой атомами K. Координац. окружение атомов Si

параметры
решетки

X. 1984, 19, 424

дополнено 4 атомами К до искаженной квадратной антипризмы (К—Si 3,380 А). Координац. многогранник вокруг атомов К также представлен искаженной квадратной антипризмой, вершины к-рой заселены 2 атомами Si и 6 атомами Р (К—Р 3,322—3,540 А). По данным ДТА т. пл. K_2SiP_2 855°С. Цепи $[SiP_2]_{\infty}^{2-}$ изостеричны SiS_2 . С. В. Соболева

K_2SiF_6

1984

18 Б2038. Повторное определение структуры калиевого гексафторсиликата, K_2SiF_6 . Redetermination of the structure of potassium hexafluorosilicate, K_2SiF_6 . Loe h - lin James H. «Acta crystallogr.», 1984, C40, № 3, 570 (англ.)

С целью уточнения ранее известной структуры проведен РСТА (дифрактометр, анизотропный МНК, R 0,015 для 89 отражений) кристаллов K_2SiF_6 . Параметр кубич. решетки: a 8,134 Å, ρ (изм.) 2,71, ρ (выч.) 2,719, Z 4, ф. гр. $Fm\bar{3}m$. Уточненное межатомное расстояние Si—F 1,683 Å в октаэдрич. анионах SiF_6^{2-} находится в хорошем соответствии с расстояниями в структурах других гексафторсиликатов (1,643—1,706 Å). С. В. Соболева

структура

X. 1984, 19, N 18

K_2SiF_6

K_3SiF_7

термический
анализ
процесса
разложения

1984

) 16 Б3121. Динамический термический анализ процесса разложения K_2SiF_6 . Dynamisch thermische Analyse der Zersetzung von K_2SiF_6 . Menz D., Wilde W., Kolditz L. «J. Fluor. Chem.», 1984, 24, № 3, 345—354 (нем.; рез. англ.)

Процесс термич. разл. K_2SiF_6 (I) при нагревании в интервале 0—1200°С в атмосфере Ar исследован методами ДТА, ТГА (прибор Меттлер, скорость нагревания 10°/мин) с одновременным масс-спектрометрич. анализом газ. продуктов. В газ. фазе обнаружены (в скобках — относит. интенсивности) SiF_4^+ (2), SiF_3^+ (100), SiF_2^+ (0,5), SiF^+ (2,5), Si^+ (16) и F^+ (8). Первая потеря массы обнаруживается при 650°С, эндотермич. эффекты установлены при 710, 800 и 850°С. Они вызваны улетучиванием SiF_4 с образованием промежут. соединения K_3SiF_7 , к-рое идентифицировано рентгенографически. Потеря массы при 750—825°С вызвана частичным гидролизом и сопровождается образованием силикатов калия. I может служить модельным в-вом при исследовании процессов разл. и гидролиза др. комплексных соединений методом ДТА.

Л. А. Резницкий

х. 1984, 19, N 16

$K_2 SiF_6$

1984

Vieillard Philippe,
Jenkins H. Donald B.

$\Delta_f M$; C.R. Acad. Sci., Ser. 2
1984, 299 (3), 101-3.

(cr. $Li_2 SiF_6 (K)$; I)

$K_2[SiF_6]$

1985

2 Б3138. О влиянии газовой фазы на термическое разложение $K_2[SiF_6]$. Zum Einfluß der Gasphase auf die thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$. Kolditz L., Nitzsche V. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, 526, № 7, 48—54 (нем.; рез. англ.)

С помощью ГХ, рентгенографии и ИК-спектроскопии изучено влияние H_2O и HF на термич. разл. K_2SiF_6 (I). Образцы I получены р-цией SiO_2 с плавиковой к-той и последующим взаимодействием полученной H_2SiF_6 с K_2CO_3 . Показано, что разл. I при $600^\circ C$ в токе азота происходит с отщеплением SiF_4 (II) и образованием K_3SiF_7 . Установлено, что выше $400^\circ C$ наличие воды в газ. фазе приводит к значит. гидролизу, и на Пв I образуется SiO_2 . Увеличение конц-ии HF в газ. фазе приводит к увеличению конц-ии II, особенно при т-рах ниже $600^\circ C$. Р-ция разл. тормозится образованием на Пв таблеток I защитного слоя из фторосилоксанов.

Л. Г. Титов

термическое
разложение

X, 1986, 19, № 2



1985

20 Б4049. Термодинамическая и кинетическая устойчивость гексафторокомплексов кремния и германия. Плехотник В. Н., Ярышкина Л. А. «Координац. химия», 1985, 11, № 6, 761—765

Проведено сравнение констант равновесия 1-й ступени гидролиза SiF_6^{2-} и GeF_6^{2-} в интервале т-р от 0 до 50° С с образованием соотв. пентафтораквокомплексов по след. ур-нию: $\Sigma F_6^{2-} + H_3O^+ \rightarrow \Sigma F_5OH_2^- + HF$, где $\Sigma = Si, Ge$. Рассчитанные значения термодинамич. параметров этого процесса для K_2SiF_6 составляют: $\Delta H_{298}^0 = 22,2$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^0 = 4,6$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 57,8$ Дж/(моль·К); для K_2GeF_6 : $\Delta H_{298}^0 = 17,7$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^0 = -2,5$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 48,2$ Дж/(моль·К). Т. обр., в ряду двухзарядных октаэдрич. гексафторокомплексов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , GeF_6^{2-} наблюдаются снижение термодинамич. и одновременно рост кинетич.

$\Delta H_{298}^0, \Delta G_{298}^0,$

ΔS_{298}^0

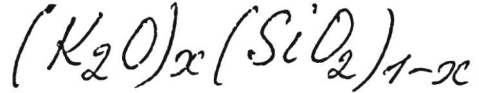
(44) 17

х. 1985, 19, № 20

1) K_2GeF_6 ($\Delta H_{298}^0, \Delta G_{298}^0, \Delta S_{298}^0$)
2) SiF_6^{2-} 3) TiF_6^{2-} 4) GeF_6^{2-}

устойчивости. Рассчитанные константы скорости отрыва молекулы воды от пентафтороанионов значительно превышают величины, характеризующие отрыв ионов F^- . В ряду SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , GeF_6^{2-} происходит уменьшение констант скоростей и рост энергий активации как для отщепления фторид-иона, так и для отщепления молекул воды. Высказано предположение о значит. вкладе электростатич. отталкивания $ЭF_5^-$ и F^- в переходном состоянии.

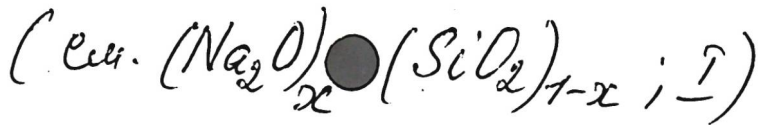
Е. М. Согомонян



1985
Roger J.,
Mathieu J.-C.

Phys. and Chem. Liquids
1985, 14, N4, 259-271.

ΔH ;



K_2SiF_6

1985

24 БЗ180. Некоторые аспекты реальной структуры и термическое разложение K_2SiF_6 . Some aspects of real structure and thermal decomposition of K_2SiF_6 . Stodol-ski R., Kolditz L. «J. Fluor. Chem.», 1985, 29, № 1—2, 73 (англ.)

С помощью хим. анализа, ИК- и КР-спектроскопии изучено термич. разл. и структура K_2SiF_6 (I). Установлено, что реальная структура I отличается от структуры др. гексафторосиликатов тем, что в ней образуются силоксановые мостики, подобные тем, к-рые образуются во фторосилоксанах или оксафторосиликатах при замене фтора на кислород. I, осажденный в щел. р-ре, содержит др. тип силоксановых мостиков и силанольных групп (по-видимому, за счет замещения фторид-иона на гидроксильную группу), в то время как Na_2SiF_6 в щел. р-ре гидролизует с образованием SiO_2 (II) и NaF . Термич. разл. I при 673—773 К на воздухе приводит к гидролитич. р-циям, к-рые идут в две стадии: 1) образование II и K_3SiF_7 (III) за счет хемосорбции воды на I; 2) гидролиз III с образованием силикатов калия. Термич. диссоциация I при 793 К происходит по р-ции $3I \rightarrow 2III + SiF_4$.

Л. Г. Титов

термическое
разложение

х. 1985, 19,
N 24

K_2SiF_6

1985

21 Б3178. Термическое разложение K_2SiF_6 : влияние поверхности и парциального давления водяных паров. Thermische Zersetzung von K_2SiF_6 : Einfluß von Oberfläche und Wasserdampfpartialdruck. Stodolski R., Kolditz L. «Z. Chem.», 1985, 25, № 5, 190—191 (нем.)

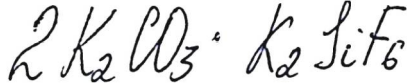
термические
радиолинии

С помощью рентгенографии и ИК-спектроскопии (in situ) изучено влияние Пв и парц. давл. вод. паров на термич. разл. K_2SiF_6 (I). При небольшой Пв (таблетки I) и ничтожно малом парц. давл. вод. паров (инертный газ, вакуум) при 400—500°С доказано образование рентгеноаморф. SiO_2 (II), содержащей фтор, к-рая при длительной выдержке при 550°С кристаллизуется в кристобалит. Установлено также образование K_3SiF_7 (III). При разл. на воздухе образуется незначит. кол-во КОН. На воздухе при разл. I с большой Пв (порошок) сначала образуется III и II, а затем

Х. 1985, 19, № 21

рентгеноаморф. силикат калия со структурой аниона, похожей на структуру $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$, к-рый затем превращается в слоистый силикат, содержащий KF . При t -ре $\sim 570^\circ\text{C}$ образуется газ. и тв. (рентгеноаморф.) фторосилоксаны. Обсужден механизм и возможные ф-ции при термич. разл. I.

Л. Г. Титов



1988

110: 83033b Fusibility and specific electrical conductivity of the melts in the system of potassium carbonate-potassium hexafluorosilicate. Trifonov, K. I.; Postnov, I. I.; Desyatnik, V. N.; Bersteneva, L. V.; Fomina, I. P. (Ural. Politekh. Inst., Sverdlovsk, USSR). *Rasplavy* 1988, 2(4), 123-5 (Russ). Phase relations were detd. by DTA and x-ray phase anal. The sp. elec. conductivities were measured by a capillary method at 50 kHz. The compd. $2K_2CO_3 \cdot K_2SiF_6$ congruently m. 1103 ± 2 K. Eutectics occur at K_2SiF_6 10 and 49 mol% and 935 ± 2 and 1007 ± 2 K, resp. The sp. elec. cond. isotherms reflect the invariant transitions.

(T_m)

C.A. 1989, 110, N10

K Si F₅

1988

Взаимодействие гептафторсилката калия в бинарных и тройных смесях с галогенидами и гексафторалюминатом калия / Трифонов К. И., Дыхановский А. В., Кузьменко Н. А., Десятник В. Н.

// Журн. неорганич. химии. — 1988. — Т. 33, вып. 2. — С. 551—553.

ISSN 0044—457x

— — 1. Калий, хлорид — Исследование в системах. 2. Калий, кремнийфториды — Исследование в системах. 3. Калий, алюмофториды — Исследование в системах.

№ 42880

УДК 546.32'131'161+546

18 № 1300. [88-5919ж]

НПО ВКП 29.04.88

ЕКЛ 17.8

$K_3Si_6N_5(NH)_6$

1990

24 В9. Получение и кристаллическая структура имидонитридсилката калия, $K_3Si_6N_5(NH)_6$. Darstellung und Kristallstruktur eines Kaliumimidonitridosilicats, $K_3Si_6N_5(NH)_6$ / Peters D., Paulus E. F., Jacobs H. // Z. anorg. und allg. Chem.— 1990.— 584, № 5.— С. 129—137.— Нем.; рез. англ.

Взаимодействием в автоклаве калия и кремния, взятых в ат. отношении 1:1, в аммиаке при сверхкрит. условиях (давл. NH_3 — 6 кбар, т-ра — $500^\circ C$, продолжительность р-ции — 3 суток) получены кристаллы $K_3Si_6N_5(NH)_6$ (I). Выполнен РСТА I [517 отражений с $F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2)$, $R=0,019$, $R_w=0,017$]. Кристаллы I кубич., a 10,789(4) Å, ρ (эксперим.) 2,358 г/см³, $Z=4$, пр. гр. $P4_332$. Условия синтеза и особенности строения I обсуждены в сопоставлении с подобными данными для Si_3N_4 и $Si_2N_2(NH)$. По резюме

X. 1990, N 24