

Ba-Sig

BaSi₂

2 Б198. Фаза BaSi₂ с изолированными Si₄-тетраэдрами. Schäfer Herbert, Janzon K. H., Weiß Armin. BaSi₂, eine Phase mit isolierten Si₄-Tetraedern. «Angew. Chem.», 1963, 75, № 10, 451—452 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование монокристаллов BaSi₂ (I), полученных в инертной атмосфере при 1150°. В воздушной среде I более устойчив, чем другие силициды Ba (Ba₂Si и BaSi), однако легко разлагается к-тами. Параметры ромбич. решетки: a 8,92, b 6,80, c 11,58 Å, ρ (эксп.) 3,54, ρ (выч.) 3,68, ф. гр. *Rnma*. Положение атомов: Ba₍₁₎ в 4 (c) с x 0,014; y 0,250; z 0,694; Ba₍₂₎ в 4 (c) 0,839; 0,250; 0,095; Si₍₁₎ в 4 (c) 0,424; 0,250; 0,091; Si₍₂₎ в 4 (c) 0,205; 0,250; 0,969; Si₍₃₎ в 8 (d) 0,190; 0,078; 0,147. Установлено, что в отличие от SrSi и BaSi (структурный тип CaSi), в которых существуют бесконечные цепочки типа (A),

$\diagdown$ Si $\diagup$ Si $\diagdown$ Si $\diagup$ A, а также от CaSi₂ со слоистым распо-

1963

ссл.

мфос.

X. 1964. 2

ложением атомов Si, атомы Si в I образуют изолированные Si₄-тетраэдры. Расстояния Si—Si внутри одного тетраэдра 2,34—2,48 А; угол Si—Si—Si 57—62°. Предполагается, что между атомами Si в тетраэдрах существует гомеопольная связь. Наименьшее расстояние Ba—Si 3,39, Ba—Ba 4,38 и 4,44 А. Расстояние Si—Si между соседними тетраэдрами 4,03 А.

А. Воронков

IX-3206

1964

BaSi₂, SrSi, SrSi₂, Li₂Si (T_m)

Obinata U., Takeuchi U., Kurihara K,
J. Japan Inst. Metals, 1964, 28, 19, 568

5

Philler, 1965, 74 15

Li, Si, BaSi₂, SrSi₂, SrSi
(Tm)

IX 977 1965

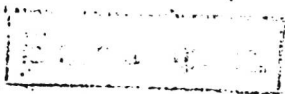
Obinata I., Takeuchi Y., Kurihara K.,
Watanabe M.

Metall., 1965, 19, N1, 21-35

О сплавах марганца и кремния с щелочными
и щелочно-земельными металлами.

RM., 1965, 6U14

Be



1968

BaSi₂Крист.
струк.

24 Б259. Кристаллическая структура BaLiSi и о существовании гексагональной модификации BaSi₂. Axel H., Janzon K. H., Schäfer Herbert, Weiss Armin. Die Kristallstruktur von BaLiSi und zur Existenz von hexagonalem BaSi₂. «Z. Naturforsch.», 1968, 23 b, № 1, 108—109 (нем.)

В процессе исследования тройных соединений в системе Ba—Si—Li установлено, что ранее считавшаяся «гексагон. модификацией BaSi₂ (I)» фаза (РЖХим, 1959, № 19, 67118), образующаяся при нагревании ромбич. модификации BaSi₂ с Li при 1100° в атм. Ar, представляет собой новое соединение BaLiSi (II). Рентгенографич. исследованием (методы прецессии и Вейссенберга, λMo-K_α) определены для II параметры гексагон. решетки: a 4,38, c 4,85 Å (сходные с ранее определенными параметрами для I), ρ (эксп.) 3,30, ρ (выч.) 3,66, $Z=1$, ф. гр. $R\bar{6}_m 2$, и принадлежность к структурному типу BaAlSi; кратчайшее расстояние Ba—Ba 4,38 Å, С. В. Рыкова

Л. 1968. 24

$BaSi$, $BaSi_2$; $BaSi_3$ (ΔH_f ¹⁹⁷¹ 1450)

Всич Ю.О., Самуяков В.М., Гельс Т.В.,
Рысс М.А., Голев А.К., Зайко В.П.,
Мейер-Мотери. процессы в жидкой
меди, Майер Конгр 1971 (Рив. 1971)
142-144

М

BaSi; BaSi₂, BaSi₃ (ne)

1973

(ΔH_f)

41631b Enthalpies of mixing of liquid silicon and barium at 1723°K. Esin, Yu. O.; Sandakov, V. M.; Gel'd, P. V.; Ryss, M. A.; Golev, A. K.; Zaiko, V. P. (USSR). *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 1973, 46(11), 2402-5 (Russ). The partial and integral molar heats of formation of liq. solns. of Si with Ba at 1723° are given. The enthalpies of formation of liq. (at 1723°) BaSi, BaSi₂, and BaSi₃ are 48.9, 51.2, and 46.0 kJ/g-atom, resp.

C.A. 1974.80. N 8

$BaSi_2$

1974

крист.
структ.

3 Б416. Кристаллическая структура дисилицида бария при высоком давлении. Evers Jürgen, Oehlinger Gilbert, Weiss Armin. Kristallstruktur von Bariumdisilicid bei hohen Drücken. «Angew. Chem.», 1977, 89, № 9, 673—674 (нем.)

Под действием давл. в 40 кбар при т-ре 1000° ромбич. $BaSi_2$ (I) (a 8,92, b 6,75, c 11,57, A, β 98°, ф. гр. $R\bar{m}a2_1$) переходит в тригон. модификацию высокого давл. (II). Рентгенографич. исследование позволило установить для II структуру типа $EuSe_2$ и параметры тригон. решетки: a 4,047, c 5,330 Å, ρ (изм.) 4,2, ρ (выч.) 4,251, $Z=1$, ф. гр. $P\bar{3}m1$). Переход от содержащей изолированные Si_4 тетраэдры структуры I к структуре II, построенной из тетраэдрич. слоев, сопровождается уменьшением объема (и соотв-щим увеличением плотности) на 13%. Межатомные расстояния в II: Ba — S: 3,28, Si — Si 2,45, Ba — Ba 4,05 Å. С. В. Соболева

2, 1978, №3

BaSi₂

Tr

1978

22 В2. Новая фаза высокого давления дисилицида бария. Erers Jürgen, Oehlinger Gilbert, Weiss Armin. Eine neue Hochdruckphase von Bariumdisilicid. «Angew. Chem.», 1978, 90, № 7, 562—563 (нем.)

Нагреванием фазы нормального давления BaSi₂ (I) при 600—800°/40 кбар (камера типа белт) с последующей закалкой получена фаза высокого давл. BaSi₂ (II). II переходит в I при нагревании при атмосферном давлении до 400°. Структура II уточнена из данных метода порошка (24 отражения) до $R=0,087$. II кристаллизуется в кубич. сингонии с параметром решетки a 6,715 Å, $Z=4$, ρ (изм.) 4,27, ρ (выч.) 4,246, ф. гр. $P4_332$, структурный тип SrSi₂. Атомы Si в структуре II образуют тригон. пирамиды (Si—Si 2,45 Å, углы Si—Si—Si 118,2°), в пустотах между к-рыми находятся атомы Ba (Ba—Si 3,37—3,42 Å, Ba—Ba 4,11 Å). Проведено сравнительное рассмотрение структур I, II и тригон. модификации BaSi₂. М. Б. Варфоломеев

х. 1978, № 22

$BaSi_2$

ВР-IX-5662

1980

18 Б903. Превращение трехсвязанного кремния в $BaSi_2$. Evers Jürgen. Transformation of three-connected silicon in $BaSi_2$. «J. Solid State Chem.», 1980, 32, № 1, 77—86 (англ.)

В аппарате типа «белт» при давл. до 40 кбар и т-рах до 1500° методом закалки исследована фазовая диаграмма $BaSi_2$, полученного прямым синтезом из элементов. Обнаружено наличие трех фаз: ромбич., $R\bar{3}m1$, с гофрированными слоями Si—II; кубич., $P4_332$, с трехмерной сеткой трехсвязанного Si—III.

Тх, ΔНх

х 1980 №18

Тройная точка лежит при 11 кбар и 925°. Наклон линии равновесия III—II $\partial P/\partial T = -290$ бар/град. Линия равновесия I—III практически параллельна оси т-р. Изменение объема при переходах составляет $\Delta V_{I-III} = -6,79$ см³/моль и $\Delta V_{III-II} = -0,05$ см³/моль, энтальпии переходов II—I и III—I составляют $-1,1 \pm 0,2$ и $-0,8 \pm 0,4$ кал/моль соотв. Приведена фазовая P — T -диаграмма, параметры решеток и координаты атомов во всех фазах. Обсуждены кристаллографич. аспекты полиморфизма в BaSi₂ и его связь с полиморфизмом в др. силицидах щел.-зем. металлов и замещ. соединений по двухвалентному металлу и четырехвалентному металлу.

Г. Л. Апарников

$BaSi_2$

ВР-1X-5062

1980

8 E798. Превращения трехсвязного кремния в $BaSi_2$. Transformation of three-connected silicon in $BaSi_2$. Evers Jürgen. «J. Solid State Chem.», 1980, 32, № 1, 77—86 (англ.)

(Tr)

Исследовались полиморфные превращения в $BaSi_2$ при давлениях до 40 кбар и т-рах до $1000^\circ C$. Опыты проводились с помощью аппарата высокого давления типа «белт». Структура полученных фаз определялась рентгендифракционным методом после извлечения образцов из камеры высокого давления. При нормальных условиях устойчивой является орторомбич. фаза I, характеризующаяся пространственной группой $R\bar{3}m$. Основной особенностью этой структуры являются почти идеальные тетраэдры из атомов Si. С повышением т-ры и давления фаза I переходит в тригональную фазу II

ф. 1980 № 8

с пространственной группой $P3m1$, принадлежащую к структурному типу EuGe_2 . Каждый атом Si по-прежнему связан с тремя соседними атомами Si, но Si-подрешетка представляет собой гофрированные слои с эквидистантными межатомными расстояниями в 2,43 Å и равными углами (112°) между Si—Si-связями. Кубич. фаза III с пространственной группой $P4_332$ и решеткой типа SrSi_2 стабильна при более низких т-рах и давлениях, чем фаза II. Структурной единицей в фазе III является сильно уплощенная тригональная пирамида с углами в 118° , образованная четырьмя атомами Si, разделенными расстоянием в 2,446 Å. Построена фазовая диаграмма BaSi_2 . Тройная точка сосуществования всех трех фаз соответствует II кбар и 925°C . Библ. 34.

А. И. Коломийцев

BaSi₂

1982

Dzhuraev T. D.,
Vakhobov A. V.

$\Delta_f H;$ Dokl. Akad. Nauk.

$\Delta_m H;$ Tadzh. SSR. 1982, 25(5),
289-291.

(см. CaSi₂; I)

F: BaSi₂

P: 1

1995

3Б351. Удельное электросопротивление метастабильных фаз BaSi[2], синтезированных при высоком давлении и высокой температуре. Electrical resistivity of metastable phases of BaSi[2] synthesized under high pressure and high temperature / Imai Motoharu, Hirano Toshiyuki // J. Alloys and Compounds. - 1995. - 224, N 1. - С. 111-116. - Англ.

При температурах 80-290К и атмосферном давл. исследованы уд. сопротивления и преобладающие носители заряда в нормальной орторомбич. фазе BaSi[2] и в двух метастабильных фазах BaSi[2], а именно кубич. BaSi[2] и тригон. BaSi[2], синтезированных при условиях высоких давл. и высоких т-р. Уд. электросопротивление и ее т-рная зависимость BaSi[2] сильно зависят от структуры. Орторомбич. BaSi[2] и кубич. BaSi[2] являются полупроводниками п-типа, а тригон. BaSi[2] является дырочным полупроводником р-типа. Изменения электрич. св-в с изменением структуры обсуждены на основе изменений межатомных расстояний Ba - Ba и Ba - Si..

Х. 1996, №3

Ba₂₁RealO₅

1995

14 Б259. Новый субоксидный кластер $[O_5Ba_{18}]$ в кристаллических структурах $Ba_{21}M_2O_5$ ($M=Si, Ge$). Neue Suboxid-Cluster $[O_5Ba_{18}]$ in den Kristallstrukturen von $Ba_{21}M_2O_5$ ($M=Si, Ge$) / Röhr C. // Z. anorg. und allg. Chem. — 1995. — 621, № 9. — С. 1496—1500. — Нем.; рез. англ. Место хранения ГПНТБ

*кристал-
структура*

Из металлического Ba и оксидов SiO_2 и GeO_2 синтезированы поликристаллические образцы $Ba_{21}Si_2O_5$ (I) и $Ba_{21}Ge_2O_5$ (II) и решены их кристаллические структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции. Структура I и II кубические, ф. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227); а 2038,3 и 2039,8 пм; Z 8; ρ (выч.) 4,74 и 4,87; R 1 0,083 и 0,084 для 401 и 403 независимых отражений [$I \geq 2\sigma(I)$], соответственно. В структурах I и II содержатся изолированные атомы Si и Ge, координированные атомами Ba в форме икосаэдров (Ba—Si(Ge) 361—387 пм). Каждый икосаэдр общей вершиной, Ba(2), сочленен с 6 соедине-

⑦

X. 1996, № 14

Ba₂₁RealO₅

ниями икосаэдрами. Атомы О находятся в центре октаэдров Ba_6 (Ba—O 265-283 пм). 5 таких октаэдров соединены таким образом, что центральный из них имеет общую грань с 4 октаэдрами, формируя кластер $[\text{O}(2)\text{Ba}_{6/3}][\text{O}(1)\text{Ba}(1)_3\text{Ba}(2)_{3/3}]_4 = [\text{O}_5\text{Ba}_{18}]$. Внутри кластеров в I и II расстояния O—O равны 335 пм. Эти кластеры аналогичны кластерам $[\text{X}_5\text{A}_{18}]$, найденным в субоксидах Rb/Cs и субнитридах Ba/Na . Ф. М. Спиридонов,