

Mn - Si



III XII-161

24412 904. Wn (OH, Fl) 1944
Kp. J.

Smith W.C., Bannister F.A., Key H.H.,

Miner. Mag., 1944, 27, N186, 33-46

My

$\text{SiH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

1967

Р 19 В123. Некоторые свойства силилпентакарбонила марганца и силилтетракарбонила кобальта. Aylett B. J., Campbell J. M. Some properties of silyl manganese pentacarbonyl and silyl cobalt tetracarbonyl. «Inorgan. and Nucl. Chem. Letters», 1967, 3, № 4, 137—139 (англ.)
Бесцветный тв. комплекс $\text{SiH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (I) получен при -30° по ур-нию $\text{SiH}_3\text{J} + \text{NaMn}(\text{CO})_5 \cdot n\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{I} + \text{NaJ} + n\text{Et}_2\text{O}$ с последующим фракционным отделением I в вакууме. Выход I $\sim 95\%$. I устойчив при $\sim 20^\circ$ в вакууме. Давл. пара I в т-рном интервале $0-118^\circ$ описывается ур-нием $\lg p(\text{мм}) = 7,959 - 2070/T$. Т. пл. I $25,5^\circ$; т. кип. 134° (экстрапол.); энтальпия испарения равна $\Delta H^\circ = 9,45$ ккал/моль; энтропия испарения равна $\Delta S^\circ = 23,3$ энтр. ед. В газ. состоянии I не взаимодействует с газ. HCl, но при 75° протекает р-ция $\text{I} + x\text{HCl} \rightarrow$

P_2
 ΔH°

x. 1967. 19

$\rightarrow \text{SiH}_{3-x}\text{Cl}_x\text{Mn}(\text{CO})_5 + x\text{H}_2$, где $x=1-3$. I также взаимодействует с NH_3 по ур-нию $2\text{I} + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{HMn}(\text{CO})_5(\text{II}) + (\text{SiH}_3)_2\text{NH}$. II также получают взаимодействием аддукта $\text{I} \cdot 2\text{Py}$ с HCl при -80° по ур-нию $\text{I} \cdot 2\text{Py} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{II} + 2\text{PyHCl}$. Показано, что $\text{SiH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ взаимодействует с PPh_3 по ур-нию $\text{SiH}_3\text{Co}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3 \rightarrow \text{SiH}_3\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3) + \text{CO}$.

В. Р. Бердинков

Si H₃ Mn (CO)₅

VII-782

1967

D19 B73. Силилмарганецпентакарбонил. Природа аддуктов силиловых соединений с третичными аминами. Aylett B. J., Campbell J. M. Silylmanganese pentacarbonyl; the nature of adducts of silyl compounds with tertiary amines. «Chem. Commun», 1967, № 4, 159 (англ.)

Соединение SiH₃Mn(CO)₅ (I) получено по методу, описанному ранее для SiH₃Co(CO)₄ (РЖХим, 1966, 2Ж199). Т. пл. I 25,5°; т. кип. 134° (найдена экстраполяцией). Сравнением ИК-спектров аддуктов I·2X (II), где X=Me₃N и Py, характеризующимися полосами поглощения (ПП) при 1860 см⁻¹, с ИК-спектром Mn(CO)₅⁻ (ПП при 1898 и 1864 см⁻¹), предположено, что II в тв. состоянии содержат металлкарбонильный ион и имеют строение (SiH₃·2X)⁺[M(CO)_n]⁻, т. е. Si имеет пятикоординационное окружение. Получен также аддукт I·Dipy.

В. Р. Бердинков

T_m, T_b

2. 1967. 19

$H_3SiMn(CO)_5$

T_m

p

X. 1970. 6

VII-4080

1969

6 В136. Соединения со связью кремний — переходный металл. Часть II. Получение и свойства силилпентакарбонилмарганца. Aylett B. J., Campbell J. M. Silicon-transition metal compounds. Part II. Preparation and properties of silylpentacarbonylmanganese. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 13, 1916—1920 (англ.)

Взаимодействием H_3SiI и $NaMn(CO)_5$ в Et_2O при -20° в течение 30 мин. получен кристаллич. комплекс $H_3SiMn(CO)_5$ (I) с выходом 80%. При комн. т-ре I медленно разлагается на SiH_4 и $H_2Si[Mn(CO)_5]_2$. I медленно взаимодействует при комн. т-ре с H_2O с образованием $(H_3Si)_2O$ и $HMn(CO)_5$. I при комн. т-ре не реагирует, с CO , SO_2 , $HgCl_2$, HgJ_2 , H_2S и HCl_3 , но при 75° с HCl образует $SiH_{3-x}Cl_xMn(CO)_5$, где $x=1,2,3$, и H_2 . Нагревание I до $\sim 115^\circ$ приводит к его разло-

жению, причем при 135° (25 мин.) образуется $\text{SiH}_{1,7}\text{Mn}_{1,4}(\text{CO})_{6,0}$ при 140° (1 час) выделяется $\text{SiH}_{1,9}\text{X}$ $\text{Mn}_{1,1}(\text{CO})_{4,5}$, а при 180° (1 час) и при 400° (10 мин.) образуются соотв. $\text{Si}_{1,5}\text{Mn}(\text{CO})_{2,9}$ и $\text{SiH}_{0,6}\text{Mn}_{1,1}(\text{CO})_{1,4}$. Все р-ции проведены в атмосфере N_2 или в вакууме. Т. пл. I $25,5^\circ$. Давл. пара I подчиняется ур-нию: $\lg p(\text{мм}) = -2070/T + 7,959$ (в интервале $\sim 38,5 - \sim 97,5^\circ$), т. кип. (вычисл.) 134° , а энтальпия и энтропия испарения I составляют соотв. $9,45 \text{ ккал/моль}$ и $23,3 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$. Сняты масс-, КР-, УФ- и ИК-спектры I и проведено отнесение полос в ИК-спектрах пара I и р-ра I в циклогексане и в КР-спектре жидк. I. В ПМР-спектре I охарактеризован сигнал протонов SiH_3 -группы τ 6,41 (синглет) (внутренний стандарт Me_4Si). Вычислены силовые постоянные I. Часть I см. реф. 6В135.

И. С. Шаплыгин

$(CH_3)_3SiMn(CO)_5$

$(CH_3)_3SiMn(CO)_5$

PF₃

T_m

BP-VII - 4059 1969

5 B109. Получение и свойства триметилсилилпентакарбонила марганца. Berry Alan D., MacDiarmid Alan G. Synthesis and properties of trimethylsilyl manganese pentacarbonyl. «Inorgan. and Nucl. Chem. Letters», 1969, 5, № 7, 601—605 (англ.)

Взаимодействием жидк. Me_3SiCl (I) с сухим тв. $NaMn(CO)_5$ получен кристаллич. комплекс $Me_3SiMn(CO)_5$ (II) с выходом 36%. II получен также р-циями Me_3SiH с $Mn_2(CO)_{10}$ или $HMn(CO)_5$ (III) в отсутствие р-рителя при 130—35° с выходом 70 и 23% соотв. Нагревание Cl_3SiH с $Mn_2(CO)_{10}$ при 120° в течение 66 час. привело к образованию III и $Cl_3SiMn(CO)_5$. Отмечено также, что III не взаимодействует с $(Me_3Si)_2S$ при 100° в течение 2 час. Тв. II медленно окисляется на воздухе с образованием коричневого тв. продукта. Тв. II не смачивается водой и при комн. т-ре в течение

24 час. гидролизуется лишь 20% II с образованием III и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. Гидролиз эфирного р-ра II проходит почти количественно в течение 5 мин. при комн. т-ре. Р-ция II с MeOH дает Me_3SiOMe и III, а облучение смеси II + PF_3 светом УФ-области приводит к образованию бледно-желтого жидк. комплекса $\text{Me}_3\text{SiMn}(\text{CO})_4\text{PF}_3$ (IV), а также комплексов $\text{Me}_3\text{SiMn}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ и $\text{Me}_3\text{SiMn}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$, к-рые в чистом состоянии не выделены. Р-ция II с Me_3N дает $[\text{Me}_3\text{SiNMe}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (V), а при взаимодействии II с MeNC при комн. т-ре образуется $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$. Показано, что II не реагирует с SO_2 и CO. II термически устойчив и при 160° в течение 48 час. в вакууме разлагается лишь 7% II. Т. пл. II и IV равна $25,6-26,2$ и $-52,4-51,8^\circ$ соотв. Сняты ПМР-спектр р-ра I в циклогексане и ЯМР (H^1 и F^{19})-спектры р-ра II в циклопентане, ИК-спектры II, IV и V и обсуждена структура II и IV. И. С. Шаплыгин

ВФ-3429-VII

1969

$F_3SiMn(CO)_5$

T_m

p

16 В138. Перфторсилильные производные некоторых переходных элементов. Schrieke R. R., West B. D. Perfluorosilyl derivatives of some transition elements. «Inorgan. and Nucl. Chem. Letters», 1969, 5, № 3, 141—144 (англ.)

Описано получение $F_3SiM(CO)_5$, где $M=Mn$ (I) или Re (II), и $F_3SiFe(\pi-C_5H_5)(CO)_2$ (III) с высоким выходом при нагревании SiF_3H с $M_2(CO)_{10}$ или $[Fe(\pi-C_5H_5)(CO)_2]_2$ при 160° . I — более кристаллич. в-во, гидролизующееся на воздухе. Т. пл. I 75° , т. разл. I в вакууме 200° . Зависимость давл. пара I от т-ры описывается уравнением $\lg p(\text{мм}) = 8,361 - 2452/T$; экстраполяцией полу-

+1

IX

чена т. кип. I 174° . Т. пл. II 92° , II сублимирует без разл. при $40^{\circ}/10^{-4}$. I и II не реагируют с HBr, CO, но реагируют при 155° в бензоле с PPh_3 , образуя комплексы $\text{F}_3\text{SiM}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$. I реагирует также с C_2F_4 , образуя 1-трифторсилил - (2-пентакарбонилмарганец) - тетрафторэтан. Получены ИК-спектры I и II и сделано частичное отнесение полос поглощения. I и II имеют точечную симметрию C_{4v} ; сделан вывод о том, что группа SiF_3 лучший и π -акцептор, и σ -донор, чем группа CF_3 . Исследованы масс-спектры I и II. III не получен в чистом виде.

Я. Х. Гринберг

VII XII-175

$Mn_5[(OH)_2(SiO_4)_2]$
amorphous
X-ray

1970

Rentzeperis P. J., Z. Kristallogr.,
1970, 132, 11-2, 1-18

PX, 1974, 135.331

M

$\text{VO}(\text{CH}_2\text{SiH}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiH}_3)_4$ | 1970

$\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiH}_3)_4$ (Tm), $\text{CH}_2\text{SiH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (T6)

VII 5067

Yagupsky G., Mowat W., Shortland A.,
Wilkinson G.

Chem. Commun., 1970, N20, 1369-1370 (ann)
Trimethylsilylmethyl compounds of transition
metals

PHLX 1971

SB 213



5



chem. opul.

1972

3 В21 Д. Синтез и структурное исследование двойных нитридов элементов II и IV групп. Maunaye M. r. e. l. Préparation et étude structurale de nitrures doubles d'éléments II et IV. Thèse doct. sci. phys. Univ. Rennes, 1972. 210 p., ill. (франц.)

При исследовании различных систем типа $II-BIV-N$ ($A=Zn, Mn, Ca$; $B=Ge, Si$) получены тройные соединения и проведено их структурное исследование. Действием аммиака при 800° на ортогерманат цинка количественно получен двойной нитрид $ZnGeN_2$ (I). При более низкой температуре замещение кислорода азотом является неполным. Полученные т. обр. оксинитриды близки по хим. св-вам к I, причем действие кислорода на них снова приводит к образованию ортогерманата цинка без промежут. стадий. $MnGeN_2$ (II) и $MnSiN_2$ (III) получены взаимодействием тройных оксидов с N_2 . На базе метасиликата марганца и ортосиликата марганца впервые проведен синтез нитрида из силикатов. Исследованием магнитных св-в показано, что II является антиферромагнетиком, точка Нееля равна 175° . При исследовании системы $Mn-Ge-N$ получены нитрид интерме-

(Ttr)

X. 1975
N 2

таллич. типа $Mn_3GeN_{0,75}$ и промежут. соединение $Mn_5Ge_2N_{5,8}O_{1,2}$. Исследование структуры I проведено на монокристалле. Рентгенограмма проиндцирована в монокл. решетке (структура подобна структуре вюртцита). Атомы азота образуют слегка искаженную плотнейшую гексагон. упаковку, в к-рой половина тетраэдрич. пустот неупорядоченно занята атомами Zn и Ge. Для оксинитридов цинка и германия подтвержден тип вюртцита. Непрерывный переход к I сопровождается монокл. искажением. Для структуры II и III характерна гексагон. упаковка, половина тетраэдрич. пустот к-рой упорядоченно занята катионами также, как в аналогичных соединениях магния. Структура $GaGeN_2$ отлична от структуры соединений I, II и III. Атомы Ge и N образуют пространственную решетку Ge-4N, аналогичную решетке Si-4N, где тетраэдрич. пустоты заняты атомами кальция. В результате структурных исследований показано, что двойные нитриды ф-лы $A^{II}B^{IV}N_2$ изоструктурны типу, в котором кристаллизуются окислы состава $A^{IV}B^{III}O_2$.

Н. М. Косинова

Mn Si C
3 2

ВФ-6462-VII

1972

16 Б441. Характеристика двух новых изотипных фаз « $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$ » и « $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ ». Spinat Pierre, Sénateur Jean-Pierre, Fruchart Robert, Herpin Paulette. Caractérisation des deux phases isotypes « $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$ » et « $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ ». «С. г. Acad. sci.», 1972, С274, № 12, 1159—1162 (франц.)

Взаимодействием смеси исходных элементов при 950° в вакууме в запаянной кварцевой ампуле получен ферромагнитный (точка Кюри $\sim 230^\circ\text{K}$) $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$ (I). По данным рентгенографич. исследования (камера Вейсенберга, λMo) I относится к трикл. сингонии, ф. гр. P1, параметры решетки (метод порошка, камера Зеемана — Болина, λCr) a 6,4492, b 6,5187, c 9,944 Å, α 81,709, β 99,588, γ 119,979°, ρ (изм.) 6,71. Экспериментально установлено, что в I атомы Mn в широком интервале концент. (до ~ 90 ат.%) замещаются на атомы Fe с

X. 1972. 16

образованием фазы переменного состава. Предположено, что I образует непрерывный ряд тв. р-ров с изотипным ему $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ (II). На основании лит. данных, и также данных, полученных для образца состава $(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_8\text{Si}_2\text{C}$ проиндифицирована рентгенограмма порошка чистого II и определены его параметры решетки: a 6,347, b 6,414, c 9,72, α 84,05, β 99,84, γ 119,98°. Приведены значения I , d и hkl рентгенограмм порошка I и II. Установлено, что для ряда тв. р-ров между I и II значение точек Кюри имеет минимум (130° K) при содержании Fe 45 ат.%. Значение точки Кюри II 650° K.

М. Б. Варфоломеев

Mn₈Si₂C

PP-6462-VII 1972

Fe₈Si₂C

-) 159439r Characterization of the two isotypic phases Mn₈Si₂C and Fe₈Si₂C. Spinat, Pierre; Senateur, Jean P.; Fruchart, Robert; Herpin, Paulette (Lab. Mineral.-Cristallogr., Univ. Paris VI, Paris, Fr.). *C. R. Acad. Sci., Ser. C* 1972, 274(12), 1159-62 (Fr). The crystallog. parameters a, b, c (in Å), α, β , and γ , resp., of the ferromagnetic triclinic phases (space group $P1$) are: Mn₈Si₂C ($d. = 6.71$; Curie temp. $\theta_c \approx 230^\circ\text{K}$) 6.4492, 6.5187, 9.944, 84.709°, 99.588°, 119.979°; Fe₈Si₂C ($\theta_c = 650^\circ\text{K}$) 6.347, 6.414, 9.72, 84.05°, 99.84°, 119.98°. The solid solns. (Mn_{1-x}-Fe_x)₈Si₂C ($x = 0-1$; with increasing x , θ_c decreased linearly to a min. of $\theta_c \approx 130^\circ\text{K}$ for $x \approx 0.45$, and then increased linearly) were prepd. by heating mixts. of the elements of 950°C in evacuated SiO₂ ampules.

T_{Curie}

(+1)

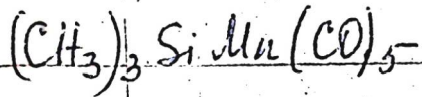


C.A. 1974. 46.26

Mn₈Si₂C [Bp-6462-VII] | 1972

Spinat P., et al

(Tr) C. U. Acad. Sci., 1972
C274 (12), 1159-1162



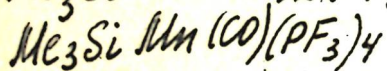
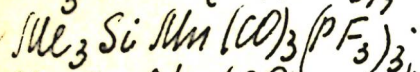
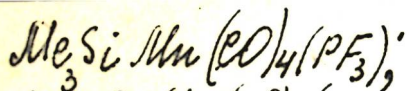
1973

Burnham R. A;
et al.

do

J. Chem. Soc. Dalton Trans
1973 (12), 1269-74.

(car-Si-Mn-C; III)



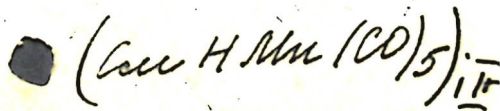
Mn-C

1973

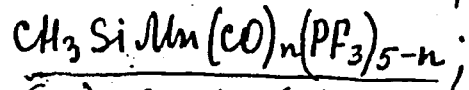
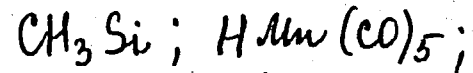
ΔH_f

Sagelfeld F.E., McDowell M.V. et al

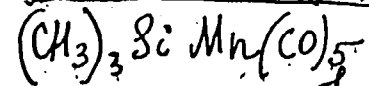
Inorg. Chem. 1973, 12, 48-51.



1973



Saalfeld P. E;
et al.



"Inorg. Chem"

(4Hf)

1973, 12, N1, 48-51.

● (см. $\text{HMn}(\text{CO})_5$; III)

$MnSiN_2$

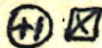
1974

2) 14 B21. Двойные нитриды $MnSiN_2$ и $MnGeN_2$. Maupayе Marcel, Guyader Jean, Marchand Roger, Lang Jean. Les nitrures doubles $MnSiN_2$ — $MnGeN_2$. «Rev. chim. minér.», 1973(1974), 10, № 4, 555—563 (франц.; рез. англ.)

$MnSiN_2$ (I), образуется при взаимодействии металлич. Mn и Si_3N_4 , в токе NH_3 при 1050° по схеме $3Mn + Si_3N_4 + 2NH_3 \rightarrow I + 3H_2$. $MnGeN_2$ (II) получен при р-ции металлич. Mn и Ge в токе NH_3 при 850° или пропусканьем NH_3 над $MnGeO_3$ при 850° . I реагирует с расплавами гидроокисей щел. мет. и водн. р-рами HF, очень медленно при нагревании р-рим в минеральных к-тах. При нагревании в вакууме I начинает медленно распадаться по схеме $3I \rightarrow 3Mn + N_2 + \beta Si_3N_4$ при 800 — 1100° . При нагревании в атмосфере O_2 от 20 до 1250° , I окисляется до $MnSiO_3$, причем в кач-ве промежут. продуктов (1000°)

(T+2)

x.1974. N14



образуется смесь Mn_2O_3 , MnO и SiO_2 . II в вакууме при $550\text{--}750^\circ$ дает металлич. Ge, $\text{Mn}_3\text{GeN}_{0,75}$ (III) и N_2 . В атмосфере N_2 при $700\text{--}850^\circ$ II дает черный продукт, состоящий из металлич. Ge, Mn_5Ge_3 и Mn_3Ge_2 (IV). Приведены значения I и d рентгенограммы порошка IV. Взаимодействие II с O_2 начинается при 250° и заканчивается при 950° образованием MnGeO_3 . В кач-ве промежут. продукта при окислении II при $\sim 740^\circ$ образуется $\text{MnGe}_{2,9}\text{N}_{0,18}$ (V). Приведены значения I и d рентгенограммы порошка V. Магнитными исследованиями установлено, что I парамагнитен и имеет магн. момент 6,6 μB . II антиферромагнитен с т-рой Нееля 175° и магн. моментом в парамагнитной области 6,4 μB . Установлено также, что в системе Mn—Si—N образуется лишь I. В системе Mn—Ge—N кроме II и III существует область нестехиометрии для II, а также еще один нитрид с отношением $\text{Mn} : \text{Ge} \sim 1,5$, имеющий структуру типа вюртцита.

М. Б. Варфоломеев

Mn Si F₆

1975

Johanno G.
Varret F.

(Tr)

"Acta crystallogr"
1975, A31 N 6, 857-858,
(esp. res. atom.)



(cu Fe Si F₆; I)

$MnSiF_6$
 $\cdot 6H_2O$

$(T_{\text{тх}}, \Delta H_{\text{тх}})$
 ΔH_f

5 Б1111. Аммиакаты галидов металлов. III. Термический анализ и калориметрия аммиакатов и гидратов фторосиликатов двухвалентных металлов. Инфракрасные спектры аммиакатов. P. III Kashinath C., Secco Etalo A. Metal halide ammines. III. Thermal analyses and calorimetry of fluorosilicate ammines and hydrates of bivalent metals. Infrared spectra of the ammines. «Can. J. Chem.», 1975, 53, № 16, 2426—2429 (англ.; рез. франц.)

Методами ДТА, ТГА, калориметрии и ИК-спектроскопии исследовано термич. разл. гидратов и аммиакатов фторосиликатов нек-рых двухвалентных металлов. Установлено, что гидраты разлагаются по одноступенчатой схеме: $MSiF_6 \cdot 6H_2O_{(к)} \rightarrow MF_{2(к)} + SiF_{4(г)} + 6H_2O_{(г)}$, где $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ и Mg , и двухступенчатой: $MSiF_6 \cdot 2H_2O_{(к)} \rightarrow MSiF_{6(к)} + 2H_2O_{(г)}$; $MSiF_{6(к)} \rightarrow MF_{2(к)} + SiF_{4(г)}$, где $M = Ca, Sr$ и Ba . Аммиакаты фторосиликатов переходных металлов разлагаются с по-

Х 1976 N5

(417)



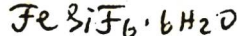
см. на облож.

1975

XI

5-177-15

Вс



Co

Ni

Cu

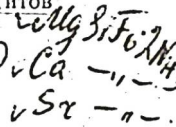
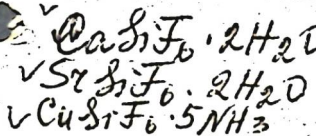
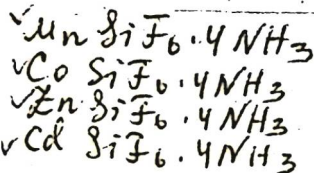
— " —

— " —

— " —

степенным отщеплением NH_3 , а аммиакаты фторосиликатов щел.-зем. металлов — сразу с отщеплением NH_3 и SiF_4 . (Приведены т-ры разл. и теплоты разл. гидратов и аммиакатов и рассчитаны теплоты образования этих в-в, равные для $\text{MSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1004 (Mn), 990 (Fe), 983 (Co), 984 (Ni), 936 (Cu), 988 (Zn), 993 (Cd), 1074 (Mg) ккал/моль соотв.; $\text{MeSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 811 (Ca) и 824 (Sr) ккал/моль соотв.; MeSiF_6 : 675 (Ca) и 682 (Sr) ккал/моль соотв.; $\text{MeSiF}_6 \cdot 4\text{NH}_3$: 670 (Mn), 640 (Co), 640 (Ni), 650 (Zn), 632 (Cd) ккал/моль соотв.; $\text{CuSiF}_6 \cdot 5\text{NH}_3$ 650 ккал/моль; $\text{MeSiF}_6 \cdot 2\text{NH}_3$: 700 (Mg), 740 (Ca) и 722 (Sr) ккал/моль соответственно. Сообщ. II см. РЖХим, 1972, Т7Б819.

Л. Г. Титов



$Mn_3(SixGe_{1-x})_3$ (crystal)

1976

88: 178059f Curie temperatures and heat capacity jumps of manganese silicide germanide ($Mn_3(SixGe_{1-x})_3$) alloys. Sheinker, M. E.; Krentsis, R. P.; Gel'd, P. V. (USSR). *Fiz. Met. Ikh Soedin.* 1976, 4, 66-8 (Russ). The magnetic induction, σ , of $Mn_3(SixGe_{1-x})_3$ alloys ($0 \leq x \leq 0.7$) was detd. at ≤ 350 K. From σ values, the Curie temp., T_c , and the jump of heat capacity at T_c were calcd. by the graphoanal. method (K. P. Belov, 1959).

T_{curie}

C.A. 1978, 88, 224

Mn Si Fe $\cdot 6 H_2 O$

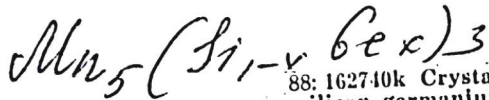
1976

(cp)

Sinka M. P.

"Indian J. Phys." 1976,
50, N7, 695-701 (anon)

(see NH₄ Cl; I)



1977

88: 162740k Crystal and magnetic structure of manganese-silicon-germanium ($\text{Mn}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$). Binczycka, Halina; Gajic, Bosko; Pacyna, Andrzej W.; Szytula, Andrzej; Zaleski, Tadeusz (Inst. Nucl. Phys., Krakow, Pol.). *Rap. - Inst. Fiz. Jad. (Krakow)* 1977, 937/P5, 15 pp. (Eng). The crystal and magnetic structures as well as the Curie temp. and magnetization of $\text{Mn}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ system for $x = 0.15, 0.2, 0.4$ and 0.7 were detd. by using x-ray and neutron diffraction and magnetomagnetic measurements. At 80 K the system is ferromagnetic at $0 \leq x \leq 0.8$.

Curie



C.A., 1978, SL 122

MnLiF₆·6H₂O

1974

Chappert J. et al.

(Tr) J. phys. (Fr), 1974,
38, 411-18

(see. FeLiF₆·6H₂O; I)

70526.8837
Ch, Ph, TC, MGU

гидролиз-нефитов

1977

MnSiN₂

13-18402

Wintenberger M., Marchand R., Maunaye

M.

Etude cristallographique et magnetique
de MnSiN₂ par diffraction des neutrons.

"Solid State Communs", 1977, 21, N 8,
733-735

(франц., рез. англ.)

0881 БИК

834 842 872

ВИНИТИ

$\text{Mn Si F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ of Laubrich, NY 1978

Callahan J. E.,
Cassell P. R., et al

Cp (10-300K) *BN* III, 1978, 21, comp. 306.

Mn & $F_6 \cdot 6H_2O$

Weir R.D.

1980

Bull. Chem. Th.,
N23, p. 361

Cp
8-310K

1984

MnSiO₃MnGeO₃gazobas
guasi.

94:163471j Study of phase equilibriums in the manganese silicate-manganese germanate (MnSiO₃-MnGeO₃) system. Medvedeva, I. M.; Mikirticheva, G. A.; Grigor'eva, L. F. (Inst. Khim. Silik. im. Grebenshchikova, Leningrad, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1981, 17(3), 477-80 (Russ). Crystalloptical, electron microprobe, and x-ray phase anal. data were used to construct the phase diagram. The 1420 K subsolidus isotherm shows solid solns. isostructural with rhodonite, pyroxmangite, and rhombic enstatite. A eutectic occurs at 1520 ± 20 K and MnSiO₃ 30 mol%. Isomorphous replacement Si⁴⁺ → Ge⁴⁺ on the metasilicate anion lattice causes structural transitions: rhodonite → pyroxmangite → enstatite.

①

A

C. H. 1981.9.120

MnSiF₆ · 6H₂O Weiz R.D.

1982

EXT, N2S, sp. 339

Cp

8-310K

Mn-Si
срнв

1983

Демин С.Е., Есин Ю.О.,
et al.

(Δ mix H)
Fiz. Svoistva Met.
Splavov 1983, 4, 75-8.

(срнв. V-Si; I)

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

1983

Sinha M.P., Roy S.K.
Dutta.

Cp, Ttr; Indian J. Pure and Appl.
Phys., 1983, 21, N 5, 308-310.

(see Co $SiF_6 \cdot 6H_2O$; I)

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

1983

Sinha M. P., Roy S. K.
Dutta.

Cp, Ttz; Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1983, 21,
N 5, ● 308-310.
(cer. Co $SiF_6 \cdot 6H_2O$; I)

MnO-SiO₂

1984

20 Б3034. Термодинамические свойства расплавов системы SiO₂-MnO. Стукало В. А., Нещименко Н. Я., Баталин Г. И., Галинич В. И. «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1984, 20, № 5, 811-814

Методом высокотемпературной калориметрии изучены энтальпии смешения в системе MnO-SiO₂. С учетом надежных лит. данных по активности компонентов и полученных эксперим. данных рассчитаны энтропии шлакообразования в системе MnO-SiO₂. Для кривой избыт. энтропии характерна S-образная форма, свидетельствующая о сложном характере изменения структуры расплавов с составом. Автодеферат

ΔH_{mix} ;

X. 1984, 19, № 20

MnSiF₆ · 6H₂O (Am. 21970) 1985

103: 110928m The heat capacity of manganese and zinc hexafluorosilicates at low temperatures. Halstead, Keith E.; Seddon, Deborah J.; Staveley, Lionel A. K.; Weir, Ronald D. (Inorg. Chem. Lab., Oxford Univ., Oxford, UK OX1 3QR). *J. Chem. Thermodyn.* 1985, 17(8), 775-80 (Eng). The molar heat capacity $C_{p,m}$ of MnSiF₆·6H₂O was measured at 7-305 K. One transition was obsd., at 15.8 K, with an estd. molar entropy of transition of 1.62 J/K·mol. for ZnSiF₆·6H₂O, was detd. from 11 to 300 K. There was no sign of any transition or thermal anomaly. The values obtained for the molar entropies of the manganese and zinc salts at 298.15 K were 453.2 and 437.1 J/K·mol, resp.

G, S,

(H) 1X

C. A. 1985, 103, N 14.

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

[Dm. 21970]

1985

2 Б3017. Теплоемкость гексафторсиликатов марганца и цинка при низких температурах. The heat capacity of manganese and zinc hexafluorosilicates at low temperatures. Halstead K. E., Seddon D. J., Staveley A. K., Weir R. D. «J. Chem. Thermodyn.», 1985, 17, № 8, 775—780 (англ.)

Измерения C_p $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (I) и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (II) в интервалах т-р 7—305 и II—300 К соотв. подтвердили отсутствие фазового перехода у II и наличие одного перехода у I с максимумом C_p при 235,8 К, $\Delta_{tr}H = 381,5$ Дж/моль и $\Delta_{tr}S = 1,62$ Дж/моль·К. Термодинамич. функции I и II табулированы в интервале 5—300 К. При 298,15 К значения C_p , S° , $-(G^\circ - H^\circ)/T$ и $H^\circ - H^\circ_0$ составили соотв.: I 455,3, 453,2, 216,8 Дж/моль·К и 70480 Дж/моль; II 430,9, 437,1, 204,9 и 69200. Природа перехода (или его отсутствия) в солях $M SiF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) объясняется изменением схемы H-связей между катионами и анионами в зависимости от формы и размера катионов.

А. С. Гузей

Gi

⊗ (H)

X. 1986, 19, № 2

$MnO-SiO_2$

1987

8 Б3246. Тепловые эффекты и изменения энтропии, сопровождающие реакцию полимеризации в бинарных силикатных расплавах. Новиков В. К., Байкулова М. В. «Тез. докл. 9 Всес. конф. по физ. химии и электрохимии ион. расплавов и тверд. электролитов, Свердловск, 20—22 окт., 1987. Т. Т». Свердловск, 1987, 162—163

Оценены термодинамич. ф-ции полимеризации в силикатных расплавах $MnO-SiO_2$ (1), $PbO-SiO_2$ (2), $MgO-SiO_2$ (3) и $CaO-SiO_2$ (4). Приведены значения T_p , K_p , ΔH_p и $-\Delta S_p$, равные для системы (1) 1773 К; 0,19; 15745 (Дж/моль и 4,93 Дж/моль·К; (2) 1373; 0,17; 13 000 и 5,27; (3) 1873; 0,025; 47 200 и 5,48; (4) 1873; 0,0016; 89 850 и 5,57. Рассчитаны интегральные молярные теплоты смешения в системах (1)—(4) во всем интервале составов.

А. Л. М.

ΔH_{mix}

43

X. 1988, 19, 48

Si Mn H₂(K) [DM. 26104] 1987

Shilov A.L., Kost M.E., et al.

ASH,

J. Less-Common Metals,
1987, 128, n 1-2, 1-6.

$\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1988

5 Б3160. Фазовые переходы в сверхнизкотемпературных антиферромагнетиках $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$) под давлением / Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. // 25 Всес. совещ. по физ. низк. температур, Ленинград, 25—27 окт., [1987]: Тез. докл. Ч. 2. Секц.: Квант. жидкости и кристаллы. Низкотемператур. физ. тверд. тела.— Л., 1988.— С. 110—111.— Рус.

фаз. переход

$\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

х. 1989, N 5

(H)
(X)

Измерена магн. восприимчивость фторсиликатов Mn (I) и Co (II) на переменном токе низкой частоты в обл. т-р $4,2 \pm 0,05$ К, в полях до 3 кЭ при фиксированных давл. до 8 кбар. Построены магн. фазовые диаграммы. При давл. выше 1 кбар для I и 0,3 кбар для II основным состоянием является легкоосный ферромагнетизм (ось C). Магн. переход антиферромагн.— ферромагн. по давл. реализуется через двухфазную обл., где сосуществуют домены различных фаз в отсутствие магн. поля. Т-ра магн. упорядочения изменяется скачком. Предположено, магн. переход связан со структурным фазовым переходом при воздействии давл. В приближении молек. поля методом спинового гамильтониана рассчитаны магн. х-ки и т-ры T_N и T_C , к-рые согласуются с эксперим. значениями. Г. Л. Апарников

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

1988

17 БЗ190. Магнитный фазовый переход, вызванный давлением, во фторосиликате марганца. Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. «Физ. тверд. тела» (Ленинград), 1988, 30, № 2, 582—584

Изучено влияние гидростатич. ВД до 8 кбар в обл. т-р 4,2—0,05 К на т-ру и характер магн. упорядочения в $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Восприимчивость измерялась индукц. методом в полях до 3 кЭ на частотах 30—300 Гц. При $P=0$ антиферромагн. упорядочение наступает при $T_N=153$ мК. Намагниченность вдоль оси c носит метамагн. характер. С ростом давл. восприимчивость вдоль оси c быстро возрастает, достигая $1/4 \mu N$, что свидетельствует о ферромагн. типе упорядочения при $P > 1,1$ кбар. При давл. ниже 1 кбар наблюдаются ферро- и антиферромагн. св-ва, на основании чего сделано заключение о существовании неизвестной фазы ВД при $P < 1$ кбар и наличия структурных фазовых переходов. Построена магн. фазовая диаграмма. При высоких т-рах и всех давл. восприимчивость следует закону Кюри — Вейсса. Г. Л. Апарников

T_c

X. 1988, 19, N 17

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

1988

23 Б3222. Фазовые переходы в антиферромагнетике $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ с сильной одноионной анизотропией. Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. «Физ. низ. температур», 1988, 14, № 6, 658—661 (рус.: рез. англ.)

Исследованы изменения магн. восприимчивости (χ) метамagnetика с одноионной анизотропией $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ в интервале т-р 0,05—4,2 К. Изучены монокрист. образцы, ориентированные параллельно и перпендикулярно гексагон. оси, в рефрижераторе р-рения $^3He-^4He$ в магн. полях до 3 кЭ с частотой 30—300 Гц индукц. методом. $\chi_{||}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ при высоких т-рах следуют закону Кюри—Вейсса. $T_N = 0,153$ К. При $T > T_N$ $\chi_{||} > \chi_{\perp}$. Из результатов определения $\chi_{||}(H_{||})$ ($H_{||}$ — магн. поле, параллельное гексагон. оси) следует, что переход из антиферромагн. в парамагн. состояние происходит без спин-флоп фазы. Эксперим. данные проанализированы в приближении молек. поля. Рассчитаны параметры внутри- и междоузельного об-

$\chi_{||}$
 $\chi_{\perp}$

К. 1988, № 23

менного взаимодействия и $T_N = 0,226$ К. Отличие T_N
(экспер.) от T_N (теор.) обусловлено пренебрежением
флуктуациями. В. Е. Смирнов

нная
ьзук

Mn_2SiS_4

1989

1 Б2030. Структура Mn_2SiS_4 . Structure of Mn_2SiS_4 / Fuhrmann J., Pickardt J. // Acta Crystallogr. C.— 1989. — 45, № 11.— С. 1809—1809.— Англ.

Проведен РСТА (298 К, λ Mo, 1734 отражения, R 0,041) Mn_2SiS_4 , полученного из MnS , Si и S_8 хим. транспортной р-цией (трансп. агент J_2) в запаянной кварцевой ампуле при 923/873 К. Параметры ромбич. решетки: a 12,688, b 7,429, c 5,912 А, I 4, ρ (выч.) 3,157, ф. гр. $R\bar{3}m$, СТ оливина, Mn координирован S октаэдрически, Si по тетраэдру. Межатомные расстояния: Mn—S 2,563—2,619, Si—S 2,104—2,144 А.

А. Ю. Шашков

структура

Х. 1991, N1

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

(от 36 181)

1991

Ферст У.Н., Зорев М.В. и др.,

Сб. науч. матер. труда (Пермский,
1991, 33, N 7, 1921-1929.

(см. общ. вопро см; науч. прилож. I)

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

1991

Торев М. В., Флеров
И. Н. и др.

раз.
переход

Физ. твёрд. тела
(Ленинград) 1991.

33, № 1, С. 2210-2212.
(см. $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, ~~IX~~)

$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$

1992

10E535. Тройная точка на фазовой Р—Т-диаграмме $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ / Асатов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М., Черныш Л. Ф. // Физ. и техн. высок. давлений. — 1992. — 2, № 4. — С. 140—143. — Рус.; рез. англ.

Тр. точка
на
Р-Т диаграмме

Исследовано влияние гидростатич. давления до 120 МПа на устойчивость фазовых состояний в гексагидрате фторсилката марганца. Построена фазовая Р—Т-диаграмма, на которой при $T \approx 235K$ и $P \approx 90$ МПа обнаружена тройная точка, где сходятся три линии фазовых переходов первого рода. Методами рентгеновской дифракции и ДТА изучены процессы смены фаз и установлены области температурного гистерезиса в окрестности тройной точки.



фр 1993, N 10

1995

F: Mn₂SiSe₄

P: 1

9B224. Структурное уточнение и магнитное поведение единственного селенида в семействе оливина: Mn[2]SiSe[4]. Structure refinement and magnetic behaviour of the only selenide in the olivine group family: Mn[2]SiSe[4] / Jobic S., Bodenan F., Le Boterf P., Ouvrard G. // J. Alloys and Compounds [бывш. J. Less-Common Metals]. - 1995. - 230, 1. С. 16-22. - Англ.

При 800{°}C синтезированы монокристаллы Mn[2]SiSe[4] (I) и при 293 К выполнен РСТА. Кристаллы I ромбич., ф. гр. Pnma; a 13,3066, b 7,7780, c 6,2451 Å; Z 4; 'ро' (выч.) 4,66; R[F]

4,1% для 424 независимых отражений. Структура I типа оливина может быть описана ГПУ атомов Se в плоскости (a, b). В таких сэндвичевых упаковках АВ атомы Mn заселяют 1/2 октаэдрических позиций, когда как атомы Si находятся в 1/8 тетраэдрических позиций. Расположение двух типов октаэдров (MnSe[6]) (Mn-Se 2,685-2,756 Å) образует зигзагообразные цепи вдоль направления b. Эти расстояния и также межатомные расстояния Si-Se (среднее 2,775 Å) хорошо согласуются с суммой вандерваальсовых радиусов. Магнитными измерениями I от 5 К до комнатной температуры выявлено существование преобладающих антиферромагнитных взаимодействий. Обсуждены проблемы кристаллохимии семейства оливина (оксидных, сульфидных и единственного селенидного I).

Mn_2Si_4

1995

123: 158638g Specific heat, magnetic properties and critical behavior of Mn_2Si_4 and Fe_2GeS_4 . Junod, A.; Wang, K.-Q.; Triscone, G.; Lamarche, G. (Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève, CH-1211, 4 Geneva, Switz.). *J. Magn. Magn. Mater.* 1995, 146(1-2), 21-9 (Eng). The olivine Mn_2Si_4 is antiferromagnetic (AF) up to 83 K, behaves as a weak ferromagnet (WF) from 83 to 86 K, and becomes paramagnetic (P) at higher temps. Its counterpart Fe_2GeS_4 undergoes similar transitions in a reversed order: WF up to 69 K, AF up to 144 K and then P. These transitions were characterized by susceptibility measurements and studied by high resolu. sp. heat expts. The transition to the paramagnetic state is of the crit. type and belongs to the universality class of the Heisenberg model for Mn_2Si_4 and the 3-dimensional Ising model for Fe_2GeS_4 . The WF/AF or AF/WF transition is of 1st order with a latent heat $\Delta H = 0.09$ J/mol for Mn_2Si_4 and $\Delta H = 105$ J/mol for Fe_2GeS_4 . The lattice is stiffer for the Mn thiosilicate than for the Fe thiogermanate.

G. Lamarche
CB-Pa.

(H) ☒



C.A. 1995, 123, A 12

F: Mn-Si-O-C

P: 1 \131:64030 Thermodynamic analysis of phase equilibria in Mn-Si-O-C system. Mazmishvili, S.; Gogishvili, A.; Tsagareishvili, D.; Mazmisfivili, G. (Georgia). Izv. Akad. Nauk Gruz., Ser. Khim., 24(1-4), 104-109 (Russian) 1998 The thermodyn. anal. was carried out using the ideal-gas/mutually-unsol.-condensed-phase-components model based on the principle of the maximization of entropy maximization. The phase diagram of the system is presented.
