



Российская Академия Наук

Institution of Russian Academy of Sciences
A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science
(A.A. Baikov IMET RAS)

E.K. Kazenas, Y.V. Tsvetkov

THERMODYNAMICS OF NITIDES VAPORIZATION

Moscow
2021

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ НИТРИДОВ

Москва
2021

УДК 536.422.1
ББК 24.53
К14

Казенас Е.К., Цветков Ю.В.

Термодинамика испарения нитридов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – М.: РАН, 2021. – 448 с. : ил. 56.

В книге впервые систематизированы экспериментальные результаты по термодинамике испарения и диссоциации практически всех элементов нитридов периодической системы Д.И. Менделеева, опубликованных в мировой литературе до 2020 года. Представлен широкий спектр данных по давлению, составу пара, а также термодинамические свойства газообразных нитридов, полученные в результате исследования процессов испарения.

Для научных работников и инженеров, работающих в области черной и цветной металлургии, аспирантов и студентов старших курсов.

ISBN 978-5-907366-40-4

© Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков, 2021
© ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, 2021

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Предисловие | 13 |
| Глава 1. Методы исследования термодинамики испарения и диссоциации нитридов химических элементов | 14 |
| 1.1. Теоретические основы методов | 14 |
| Глава 2. Давление и состав пара над нитридами щелочных металлов..... | 22 |
| Система литий-азот | 22 |
| Испарение Li | 22 |
| Диссоциация нитридов в системе литий-азот..... | 23 |
| Система натрий-азот | 27 |
| Испарение Na | 27 |
| Диссоциация нитридов в системе натрий-азот..... | 27 |
| Система калий-азот | 28 |
| Испарение K..... | 28 |
| Диссоциация нитридов в системе калий-азот..... | 29 |
| Система рубидий-азот..... | 29 |
| Испарение Rb | 29 |
| Диссоциация нитридов в системе рубидий-азот | 30 |
| Система цезий-азот | 30 |
| Испарение Cs..... | 31 |
| Диссоциация нитридов в системе цезий-азот..... | 31 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов лития, натрия, калия, рубидия и цезия..... | 31 |
| Глава 3. Давление и состав пара над нитридами щелочноземельных металлов | 32 |
| Система бериллий-азот | 32 |
| Испарение Be | 32 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе бериллий-азот..... | 32 |
| Система магний-азот..... | 40 |
| Испарение Mg | 40 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе магний-азот..... | 40 |
| Система кальций-азот | 45 |
| Испарение Ca | 45 |
| Диссоциация нитридов в системе кальций-азот..... | 46 |
| Система стронций-азот | 50 |
| Испарение Sr | 50 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе стронций-азот..... | 50 |
| Система барий-азот | 52 |
| Испарение Ba | 52 |
| Диссоциация нитридов в системе барий-азот..... | 52 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов бериллия, магния, кальция, стронция и бария | 54 |
| Глава 4. Давление и состав пара над нитридами бора, алюминия, галлия, индия и таллия | 56 |
| Система бор-азот | 56 |
| Испарение B | 56 |

| | |
|--|-----|
| Диссоциация и сублимация нитридов в системе бор-азот | 56 |
| Система алюминий-азот | 68 |
| Испарение Al | 68 |
| Диссоциация и сублимация нитридов в системе алюминий-азот..... | 69 |
| Система галлий-азот | 82 |
| Испарение Ga | 83 |
| Диссоциация и испарение в системе галлий-азот | 83 |
| Система индий-азот..... | 101 |
| Испарение In | 101 |
| Диссоциация и испарение в системе индий-азот | 102 |
| Система таллий-азот | 110 |
| Испарение Tl | 110 |
| Диссоциация и испарение в системе таллий-азот | 110 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов бора, алюминия, галлия, индия и таллия | 111 |

Глава 5. Давление и состав пара над нитридами углерода, кремния, германия, олова, свинца **113**

| | |
|---|-----|
| Углерод | 113 |
| Испарение углерода..... | 113 |
| Испарение фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} и C_{84} | 113 |
| Система азот-углерод | 115 |
| Испарение нитридов углерода..... | 115 |
| Система кремний-азот | 123 |
| Испарение Si | 123 |
| Диссоциация и сублимация нитридов в системе кремний-азот..... | 124 |
| Система германий-азот | 137 |
| Испарение Ge | 137 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе германий-азот..... | 138 |
| Система олово-азот | 140 |
| Испарение Sn..... | 140 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе олово-азот | 141 |
| Система свинец-азот | 141 |
| Испарение Pb..... | 142 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе свинец-азот | 142 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов углерода, кремния, германия, олова и свинца | 142 |

Глава 6. Давление и состав пара над нитридами азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута **143**

| | |
|--|-----|
| Испарение азота..... | 143 |
| Система фосфор-азот | 144 |
| Испарение P..... | 144 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе фосфор-азот..... | 145 |
| Система мышьяк-азот | 151 |
| Испарение As..... | 151 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе мышьяк-азот | 151 |
| Система сурьма-азот | 152 |
| Испарение Sb..... | 152 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе сурьма-азот | 152 |
| Система висмут-азот | 152 |

| | |
|--|-----|
| Испарение Bi | 153 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе висмут-азот | 153 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута | 153 |

| | |
|--|------------|
| Глава 7. Давление и состав пара над нитридами кислорода, серы, селена, теллура, полония | 154 |
| Система кислород-азот | 154 |
| Испарение кислорода | 154 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе кислород-азот | 155 |
| Система сера-азот | 155 |
| Испарение S | 155 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе сера-азот | 156 |
| Система селен-азот | 158 |
| Испарение Se | 158 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе селен-азот | 159 |
| Система теллур-азот | 159 |
| Испарение Te | 159 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе теллур-азот | 160 |
| Система полоний-азот | 160 |
| Испарение Po | 160 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе полоний-азот | 161 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов кислорода, серы, селена, теллура, полония | 161 |

| | |
|--|------------|
| Глава 8. Давление и состав пара над нитридами водорода, фтора, хлора, брома, йода, астата, а также над системами элементов гелия, неона, аргона, криптона, ксенона, радона с азотом | 162 |
| Система водород-азот | 162 |
| Испарение водорода | 162 |
| Система фтор-азот | 163 |
| Испарение фтора | 163 |
| Система хлор-азот | 163 |
| Испарение хлора | 163 |
| Система бром-азот | 164 |
| Испарение брома | 164 |
| Система йод-азот | 165 |
| Испарение йода | 165 |
| Система астат-азот | 165 |
| Испарение астата | 165 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов водорода, фтора, хлора, брома, йода, астата | 166 |
| Испарение систем элементов гелия, неона, аргона, криптона, ксенона, радона с азотом | 166 |
| Система гелий-азот | 166 |
| Испарение гелия | 166 |
| Система неон-азот | 166 |
| Испарение неона | 166 |
| Соединения неона с азотом | 167 |
| Система аргон-азот | 167 |
| Испарение аргона | 167 |

| | |
|---|------------|
| Соединения аргона с азотом | 167 |
| Система криптон-азот | 167 |
| Испарение криптона | 167 |
| Соединения криптона с азотом..... | 167 |
| Система ксенон-азот | 167 |
| Испарение ксенон | 167 |
| Соединения ксенона с азотом..... | 167 |
| Система радон-азот | 168 |
| Испарение радона | 168 |
| Соединения радона с азотом..... | 168 |
| Глава 9. Давление и состав пара над нитридами меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути..... | 169 |
| Система медь-азот | 169 |
| Испарение Cu | 169 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе медь-азот..... | 169 |
| Система серебро-азот..... | 171 |
| Испарение Ag | 171 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе серебро-азот | 171 |
| Система золото-азот..... | 172 |
| Испарение Au | 172 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе золото-азот..... | 172 |
| Система цинк-азот | 173 |
| Испарение Zn | 173 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе цинк-азот..... | 173 |
| Система кадмий-азот | 175 |
| Испарение Cd | 175 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе кадмий-азот | 175 |
| Система ртуть-азот..... | 175 |
| Испарение Hg..... | 176 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе ртуть-азот..... | 176 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути | 176 |
| Глава 10. Давление и состав пара над нитридами титана, циркония, гафния | 177 |
| Система титан-азот..... | 177 |
| Испарение Ti | 177 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе титан-азот | 177 |
| Система цирконий-азот..... | 188 |
| Испарение Zr..... | 188 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе цирконий-азот | 188 |
| Система гафний-азот..... | 197 |
| Испарение Hf | 198 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе гафний-азот | 199 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов титана, циркония, гафния | 200 |
| Глава 11. Давление и состав пара над нитридами ванадия, ниобия, тантала..... | 203 |
| Система ванадий-азот | 203 |

| | |
|--|------------|
| Испарение V | 203 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе ванадий-азот | 204 |
| Система ниобий-азот | 212 |
| Испарение Nb | 212 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе ниобий-азот | 213 |
| Система тантал-азот | 221 |
| Испарение Ta | 222 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе тантал-азот..... | 222 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов ванадия, ниобия, тантала | 227 |
| Глава 12. Давление и состав пара над нитридами хрома, молибдена, вольфрама | 229 |
| Система хром-азот | 229 |
| Испарение Cr | 229 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе хром-азот | 230 |
| Система молибден-азот | 240 |
| Испарение Mo | 240 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе молибден-азот | 242 |
| Система вольфрам-азот..... | 245 |
| Испарение W | 246 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе вольфрам-азот | 247 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов хрома, молибдена, вольфрама | 250 |
| Глава 13. Давление и состав пара над нитридами марганца, технеция, рения | 252 |
| Система марганец-азот | 252 |
| Испарение Mn | 252 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе марганец-азот и растворение азота в марганце..... | 253 |
| Система технеций-азот | 255 |
| Испарение Tc..... | 255 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе технеций-азот | 255 |
| Система рений-азот | 256 |
| Испарение Re | 256 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе рений-азот и растворимость азота в рении..... | 257 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов марганца, технеция и рения | 259 |
| Глава 14. Давление и состав пара над нитридами железа, кобальта и никеля..... | 260 |
| Система железо-азот | 260 |
| Испарение Fe..... | 260 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе железо-азот и растворимость азота в железе | 260 |
| Система кобальт-азот | 266 |
| Испарение Co | 267 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе кобальт-азот и растворимость азота в кобальте | 267 |

| | |
|---|------------|
| Система никель-азот | 270 |
| Испарение Ni | 270 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе никель-азот и растворимость азота в никеле | 270 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов железа, кобальта, никеля..... | 272 |
| Глава 15. Давление и состав пара над нитридами платиноидов | 273 |
| Система рутений-азот | 273 |
| Испарение Ru | 273 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе рутений-азот | 273 |
| Система родий-азот..... | 275 |
| Испарение Rh | 275 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе родий-азот..... | 275 |
| Система палладий-азот | 276 |
| Испарение Pd | 276 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе палладий-азот..... | 277 |
| Система осмий-азот | 278 |
| Испарение Os | 278 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе осмий-азот | 279 |
| Система иридий-азот..... | 280 |
| Испарение Ir | 280 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе иридий-азот | 281 |
| Система платина-азот | 282 |
| Испарение Pt | 282 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе платина-азот | 282 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости нитридов рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины | 283 |
| Глава 16. Давление и состав пара над нитридами скандия, иттрия, лантана и лантаноидов | 286 |
| Система скандий-азот | 286 |
| Испарение Sc..... | 286 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе скандий-азот | 287 |
| Система иттрий-азот | 291 |
| Испарение Y | 292 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе иттрий-азот | 292 |
| Система лантан-азот | 294 |
| Испарение La | 295 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе лантан-азот | 295 |
| Система церий-азот | 298 |
| Испарение Ce | 298 |
| Диссоциация и испарение в системе церий-азот..... | 298 |
| Система празеодим-азот | 301 |
| Испарение Pr | 301 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе празеодим-азот | 302 |
| Система неодим-азот | 303 |
| Испарение Nd | 303 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе неодим-азот | 303 |
| Система прометий-азот..... | 304 |
| Испарение Pm | 305 |

| | |
|---|------------|
| Диссоциация и испарение нитридов в системе прометий-азот | 305 |
| Система самарий-азот | 306 |
| Испарение Sm | 306 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе самарий-азот | 306 |
| Система европий-азот | 308 |
| Испарение Eu | 308 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе европий-азот | 309 |
| Система гадолиний-азот | 311 |
| Испарение Gd | 311 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе гадолиний-азот | 311 |
| Система тербий-азот | 314 |
| Испарение Tb | 314 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе тербий-азот | 314 |
| Система диспрозий-азот | 315 |
| Испарение Dy | 316 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе диспрозий-азот | 316 |
| Система гольмий-азот | 317 |
| Испарение Ho | 317 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе гольмий-азот | 318 |
| Система эрбий-азот | 320 |
| Испарение Er | 320 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе эрбий-азот | 321 |
| Система тулий-азот | 323 |
| Испарение Tm | 323 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе тулий-азот | 323 |
| Система иттербий-азот | 324 |
| Испарение Yb | 324 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе иттербий-азот | 325 |
| Система лютеций-азот | 325 |
| Испарение Lu | 325 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе лютеций-азот | 327 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов скандия, иттрия, лантана и лантаноидов | 328 |
| Глава 17. Давление и состав пара над нитридами актиноидов | 332 |
| Система актиний-азот | 332 |
| Система торий-азот | 332 |
| Испарение Th | 332 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе торий-азот | 333 |
| Система протактиний-азот | 335 |
| Испарение Pa | 336 |
| Испарение и диссоциация нитридов в системе протактиний-азот | 336 |
| Система уран-азот | 336 |
| Испарение U | 336 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе уран-азот | 337 |
| Диссоциация UN | 338 |
| Диссоциация UN_x ($x = 1,5-1,75$) | 349 |
| Система нептуний-азот | 350 |
| Испарение Np | 350 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе нептуний-азот | 352 |
| Система плутоний-азот | 353 |

| | |
|---|------------|
| Испарение Pu | 353 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе плутоний-азот..... | 353 |
| Система америций-азот | 356 |
| Испарение Am | 356 |
| Диссоциация и испарение нитридов в системе америций-азот | 356 |
| Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов актиноидов | 357 |
| Заключение..... | 358 |
| Литература | 362 |
| Contents | 436 |

Предисловие

В ряде современных технологий используют высокотемпературные процессы, это приводит к необходимости исследовать свойства различных веществ, устойчивых при высоких температурах, а также образующихся в этих условиях газообразных соединений.

В этом отношении большие возможности исследователю представляет метод высокотемпературной масс-спектрометрии, особенно с точки зрения расширения и углубления наших знаний о молекулярном составе парогазовой фазы над неорганическими соединениями в вакууме, в окислительной или восстановительной атмосфере. Применение этого метода привело к открытию молекул новых видов и полностью опровергло представление о высокотемпературном паре как о среде, бедной молекулярными формами.

Было установлено, в частности, что молекулярный состав парогазовой фазы многих химических соединений и их смесей, в том числе и нитридов, существенно сложнее и разнообразнее, чем это представлялось раньше. Кроме мономерных молекул в парах нитридов были обнаружены газообразные нитриды различных составов, хотя и в малых количествах.

В монографии систематизированы и обобщены данные по термодинамике испарения, давлению, составу пара и диссоциации практически всех нитридов и ряд систем химических элементов с азотом в зависимости от расположения их элементов в Периодической системе.

Результаты по испарению химических элементов и их соединений с азотом размещены в семнадцати главах. Данные по давлению и составу пара над нитридами лантаноидов и актиноидов помещены в отдельные главы (гл. шестнадцатая и семнадцатая).

Авторы глубоко признательны научным сотрудникам Г.К. Астаховой, Н.А. Андреевой, В.А. Волченковой, О.А. Овчинниковой и Т.Н. Пенкиной за помощь в написании книги.

Глава 1. Методы исследования термодинамики испарения и диссоциации нитридов химических элементов

1.1. Теоретические основы методов

Систематические исследования вопросов испарения веществ начаты Штефаном в 1873 году [1]. Однако только в опубликованной в 1882 году работе Герца «Об испарении жидкостей, в частности ртути, в вакууме. О давлении насыщенного пара ртути» [2] сделаны важные теоретические выводы по теории испарения, а именно:

а) для каждого вещества имеется максимальная скорость испарения, которая зависит от температуры поверхности и характерных свойств вещества;

б) максимальная скорость испарения никогда не может быть больше числа молекул пара, ударяющихся о поверхность конденсата в единицу времени при равновесных условиях. Верхним пределом скорости испарения является известное уравнение Мейера [3], которое для газа, находящегося в изометрическом равновесии внутри камеры, связывает среднюю скорость молекул с их концентрацией и числом молекул, ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени:

$$v = vn/4, \quad (1)$$

где n – число молекул в 1 см^3 ; v – средняя скорость молекул пара, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Позже, в начале прошлого столетия, в связи с развитием многих направлений науки и техники снова встал вопрос о скорости испарения веществ, и ряд исследователей параллельно пришли к этой проблеме из различных областей науки. Кнудсен, например, при изучении законов молекулярного течения газов через трубки и эффузионные отверстия занимался вопросами испарения, в связи с чем им и был разработан эффузионный метод определения давления пара веществ в вакууме [4]. Лангмюр [5], ставя опыты по взаимодействию вольфрама с кислородом, применил уравнение (1) для определения давления пара вольфрама и других металлов.

После создания Герцем, Кнудсенем и Лангмюром экспериментальной и теоретической основы для изучения процессов испарения было выполнено множество работ по определению давления паров веществ (в том числе нитридов) и исследованию ряда параметров твердых тел, характеризующих процессы испарения и конденсации. Методы измерения давления и состава пара, термодинамические характеристики неорганических веществ в твердом и газообразном состояниях обобщены в многочисленных обзорах и монографиях. Способы вычисления термодинамических функций газов и веществ в конденсированном и газообразном состояниях, сравнительные методы расчета, полуэмпирические методы расчета кристаллических структур, простых и сложных нитридов при высоких давлениях

и температурах, термодинамических характеристик и способы получения нитридов изложены в многочисленных работах [6-27, 34, 44, 66, 86, 99, 110, 126, 166-173, 175, 176, 222, 224, 232, 254, 271, 420, 461, 466, 471, 497, 499, 526-580, 582-599, 605, 608, 615, 621, 648, 769, 774, 780, 783, 785, 820, 880, 911, 942, 1063, 1137, 1138, 1140, 1154, 1168, 1169, 1248, 1270, 1287, 1313-1316, 1423].

Многообразие литературных сведений о методах и методиках определения давления и состава пара веществ привело к тому, что в этой главе проведен анализ возможностей и недостатков только основных групп высокотемпературных экспериментальных методов. Это позволило судить о корректности многочисленных данных, приведенных в последующих главах.

При исследовании испарения и диссоциации оксидов наиболее часто применяются следующие методы: а) высокотемпературная масс-спектрометрия (сочетание метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения); б) динамические (например, метод потока); в) статические; г) метод точек кипения.

Масс-спектрометрический метод определения давления и состава пара веществ и получение термодинамических величин на основе этого метода

Для массы пара W , падающего на единицу поверхности в единицу времени, с учетом уравнения (1) можно записать

$$W = mv = \rho v/4, \quad (2)$$

где ρ – плотность пара, m – масса молекулы.

Из уравнения Клапейрона получаем

$$\rho = PM/RT. \quad (3)$$

Согласно закону распределения скоростей Максвелла-Больцмана, средняя арифметическая скорость молекул

$$v = \sqrt{8RT/\pi M}. \quad (4)$$

Для давления внутри замкнутой камеры с учетом уравнений (2)–(4) получаем

$$P = W\sqrt{2\pi RT/M}. \quad (5)$$

Если «горячую» камеру, в которой находится исследуемое вещество, соединить малым отверстием с «холодной», в которой давление весьма мало, то молекулы, вылетая из «горячей» камеры, будут конденсироваться в «холодной».

Когда средняя длина свободного пробега молекул значительно больше диаметра эффузионного отверстия ($\lambda \geq d$), молекулы пара не сталкиваются друг с другом в районе отверстия. В этом случае скорость, с которой

молекулы проходят отверстие из «горячей» камеры в «холодную», равна скорости, с которой они в него попадают. Поэтому давление пара внутри «горячей» камеры при любой температуре может быть описано уравнением (5).

Скорость эффузии пара через отверстие определяется из соотношения

$$W = q/st, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}, \quad (6)$$

где q – количество испарившегося вещества, г; s – площадь отверстия, см^2 ; t – время, с.

В уравнении (5) предполагается, что эффузионное отверстие имеет бесконечно малую высоту. Реальное отверстие представляет собой канал в виде цилиндра или конуса и характеризуется, помимо площади, протяженностью и формой. Наличие канала приводит к тому, что попавшая в отверстие молекула имеет вероятность отразиться от его стенок обратно в объем эффузионной камеры. Теоретическая поправка на этот эффект сделана Клаузингом [28]. Точные значения коэффициента Клаузинга L для каналов конической и цилиндрической форм вычислены в работе [29].

С учетом коэффициента Клаузинга уравнение (5) примет вид

$$P = 17,14 \frac{q}{s t L \sqrt{M}} \sqrt{T}, \text{ мм рт.ст.} \quad (7)$$

Кроме того, при работе с эффузионными камерами следует учитывать ряд факторов: возможность отклонения от равновесия в эффузионной камере, коэффициент испарения [38], поверхностную диффузию по стенкам эффузионного отверстия [37].

В последние годы благодаря масс-спектрометрии широкое распространение получили также некоторые разновидности камер Кнудсена, позволяющие изменять в них термодинамические условия: двойная эффузионная камера, секционная камера, сдвоенная камера, камера с вводом газа, вращающаяся камера; эффузионная камера с электролитической ячейкой [9, 15, 16, 33].

Уравнение (7), называемое уравнением Герца-Кнудсена, применялось многими исследователями для определения давления пара элементов, оксидов, сульфидов, карбидов, нитридов, хлоридов и других соединений при различных температурах, когда давление пара вещества составляет от 10^{-8} до 10^{-1} мм рт.ст. Верхняя граница давлений обусловлена необходимостью соблюдения пропорциональности между ростом скорости истечения пара из камеры и ростом давления в ней, нижняя – чувствительностью детекторов, фиксирующих скорость эффузии.

Принцип действия магнитного масс-спектрометра [8-19], наиболее часто используемого для термодинамических исследований, заключается в создании моноэнергетического пучка ионов изучаемого соединения. Наиболее часто ионы образуются при ионизации паров исследуемого вещества электронным ударом. Формирование ионного пучка из молекулярного, включающее стадии образования, выталкивания, вытягивания, фокусировки и ускорения ионов, происходит в ионном источнике масс-спектрометра, после чего ионы пучка разделяются по величине отношения массы к заряду

(m/e) в магнитном поле анализатора и поступают на коллектор масс-спектрометра.

Совокупность интенсивности ионов с различным отношением m/e представляет собой масс-спектр исследуемого соединения. Все вещества имеют характерные масс-спектры, отличные друг от друга, причем, так как интенсивность ионного тока связана только с числом молекул определенного сорта, полученная информация характеризует молекулярный состав пара, а не является усредненной, что присуще другим физическим методам. Возможность определения массы молекулы и изотопного распределения в ней позволяет детально описать данный тип молекул смеси. Однако снятие масс-спектра еще не обеспечивает получение информации о молекулярном составе пара. При ионизации молекул электронами с энергией 30-80 эВ в ряде случаев преобладает диссоциативная ионизация, что приводит к перекрыванию масс-спектров молекул. Различные молекулы могут давать при ионизации одинаковые по массе осколки. В связи с этим возникает проблема расшифровки масс-спектра.

Существенное значение для высокотемпературной масс-спектрометрии имеет устройство, обеспечивающее получение молекулярного пучка стабильной интенсивности. В качестве источника молекулярного пучка наибольшее распространение получили эффузионные камеры Кнудсена, дающие возможность изучать пар исследуемого вещества (равновесный или близкий к равновесному). Поэтому в начале данной главы мы подробно рассмотрим эффузионный метод Кнудсена.

Как отмечено выше, эффузионная камера представляет собой изотермически разогретый объем, содержащий исследуемый пар, находящийся в равновесии с конденсированной фазой. Посредством отверстия (обычно небольшого) этот объем соединяется с вакуумной системой прибора, и молекулярный пучок поступает в область ионизации источника ионов масс-спектрометра. Между измеряемым ионным током, поступившим на коллектор масс-спектрометра и парциальным давлением пара исследуемого компонента внутри камеры Кнудсена существует зависимость

$$P_j = KI_{ij}T/\sigma_{ij} \quad (8)$$

P_j – давление пара j -молекулы внутри камеры Кнудсена; σ_{ij} – поперечное сечение ионизации молекул j с образованием иона i ; I_{ij} – ионный ток i -иона из j -молекулы; K – константа, характеризующая чувствительность прибора.

Из уравнения (8) следует, что для определения парциальных давлений парогазовых компонентов необходимо: а) определить химическую формулу каждого из ионов; б) установить молекулярного предшественника каждого из образующихся ионов масс-спектра; в) разделить суммарную интенсивность на составляющие, обязанные своим происхождением определенным видам молекул; г) определить коэффициент пропорциональности K ; д) оценить парциальное сечение ионизации молекул j с образованием ионов i .

Для определения химической формулы иона, кроме измерения его массы (точнее, отношение массы к заряду) и получения экспериментального распределения интенсивностей линий в масс-спектре, рассчитывают

относительные распространенности изотопов в нем, т.е. опытный спектр масс сравнивается с расчетным. Такой критерий почти всегда дает однозначное подтверждение химической формулы иона.

После установления формул ионов определяются нейтральные молекулы, из которых эти ионы образовались. Основной вопрос при этом: является ли тот или иной ион основным или осколочным? Для этого следует провести анализ кривых эффективности ионизации, т.е. зависимости интенсивности ионных токов от энергии ионизирующих электронов, а также определить приближенное значение потенциалов появления ионов. Изломы на кривых эффективности ионизации показывают возникновение новых процессов, приводящих к образованию ионов данного вида. Наложение масс-спектров в принципе может быть ликвидировано путем снижения энергии ионизирующих электронов, что позволяет исключить процессы диссоциативной ионизации и регистрировать лишь молекулярные ионы. Однако такой подход становится малоэффективным, когда диссоциативная ионизация является доминирующим процессом.

Трудности, связанные с наложением масс-спектров и неопределенностью в относительных сечениях ионизации молекул, привели исследователей к разработке новых методов расшифровки масс-спектров, в первую очередь термодинамических: применение двойной эффузионной камеры, электрохимической ячейки Кнудсена [33], метода изометрического испарения [15, 16].

После установления природы парогазовых компонентов измеряются их парциальные давления, для чего производят калибровку чувствительности масс-спектрометра и оценивают парциальное сечение ионизации молекул. Существует дифференциальная и интегральная калибровка прибора. В первом случае чувствительность масс-спектрометра определяется по элементу (стандарту) с хорошо известным давлением пара. В качестве стандарта используется серебро или золото. Тогда уравнение (8) можно записать в виде

$$P_j = P_c I_j \sigma_c (E_c - A_c) / I_c T_c \sigma_j (E_j - A_j), \quad (9)$$

где E_c, E_j – энергия ионизации электронов для стандарта и компоненты j ; A_c, A_j – потенциалы появления стандарта и компоненты j .

При использовании интегральной калибровки [15, 16] проводят полное испарение навески исследуемого вещества с одновременной регистрацией основных ионов масс-спектра и, используя уравнения (7) и (8), находят соотношение K/σ_1 из уравнения

$$K/\sigma_1 = 17,14q/LS\sqrt{T}\sum_{j=1}^n B_j\sqrt{M_j}\int_0^E I dt, \quad (10)$$

где B_j – коэффициент, учитывающий аддитивность сечений ионизации. Однако в обоих случаях калибровки необходимо знать относительное сечение ионизации молекул.

Теоретические значения сечений ионизации атомов по отношению к водороду при энергии ионизирующих электронов 75 эВ рассчитаны Отво-сом и Стивенсоном [39] с помощью классической теории. В этой же работе было предложено принять аддитивность атомных сечений ионизации

в отношении молекул. Результаты расчетов, приведенных в работе [39], широко использовали в высокотемпературных масс-спектрометрических исследованиях для определения парциальных давлений парогазовых компонентов по ионным токам. В последние годы для подобных расчетов применяли данные работ [35, 36], в которых подробно проанализированы расчеты работы [39] и приведены собственные расчеты максимальных значений сечений ионизации атомов.

Масс-спектрометрический метод определения давлений обладает рядом преимуществ перед другими методами, так как позволяет одновременно измерять следующие параметры: 1) состав парогазовой фазы; 2) давление каждого газового компонента; 3) изменение давления с температурой (и с составом конденсированной фазы при исследовании двухкомпонентных систем). Масс-спектрометр, имея высокую чувствительность, дает возможность компоненты малой концентрации исследовать с такой же точностью, как и преобладающие компоненты; с его помощью можно в одном опыте измерить температурную зависимость давления каждого из присутствующих компонентов при незначительных потерях вещества, а, следовательно, при практически одном и том же составе конденсированной фазы, что имеет большое значение для термодинамических расчетов. Можно наблюдать фазовые переходы и исследовать равновесия между конденсированной и газовой фазами, а также равновесия в самой газовой фазе.

Следующим этапом масс-спектрометрических исследований является определение теплот сублимации каждой составляющей парогазовой фазы или теплот реакций, протекающих в парогазовой фазе. Если изучают давление пара соединения над твердой (или жидкой) фазой соединения того же состава, то по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (по II закону термодинамики), когда константа равновесия равна давлению насыщенного пара,

$$d \ln P / dT = \Delta H^{\circ}_T / RT^2 \quad (11)$$

определяют теплоту сублимации (или испарения) данного газообразного соединения.

Если изучают газовое равновесие, то по уравнению Вант-Гоффа (также по II закону термодинамики)

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^{\circ}_T / RT^2 \quad (12)$$

определяют теплоту реакции с участием данных газообразных продуктов.

Интегрируя уравнения (11) и (12), при условии, что величина ΔH°_T постоянная в исследуемом температурном интервале, получаем

$$\lg P = - \Delta H^{\circ}_T / RT + C, \quad (13)$$

$$\lg K_p = - \Delta H^{\circ}_T / RT + C. \quad (14)$$

При измерении теплот реакций по II закону не требуется градуировка прибора, так как, согласно зависимости (8), при замене парциальных давлений ионными токами исключается процесс калибровки чувствительности

масс-спектрометра и соответственно снимаются и ошибки, связанные с оценкой сечений ионизации.

Дифференцируя уравнение (8), получаем

$$d \ln P_j = d \ln (K_{ij} I_{ij} T) = d \ln (I_{ij} T). \quad (15)$$

Это соотношение пропорционально константе равновесия K_p . Практически теплоты реакций рассчитывают по графику зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ (наклон прямой дает теплоту реакции) или обычно аналитически – методом наименьших квадратов. Точность определения теплот реакций по II закону составляет от 1 до 4 ккал/моль.

Другой путь, называемый расчетом по III закону термодинамики, который более точен, основан на использовании абсолютного значения парциального давления пара (или константы равновесия) при одной температуре и данных по значениям абсолютных энтропий или значениям приведенных потенциалов Гиббса для всех веществ-участников реакций.

Подход основан на уравнении Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ, \quad (16)$$

откуда

$$\Delta H_T^\circ = -RT \ln K_p + T \Delta S_T^\circ. \quad (17)$$

Для расчета теплоты при высоких температурах кроме экспериментальных данных по давлению пара или константам равновесия нужно найти величину ΔS_T° . Величина ΔS_T° для конкретной реакции должна быть известна априори из calorиметрических измерений и из расчетных методов статистической термодинамики с использованием данных по структуре молекул и частотам нормальных колебаний или просто оценена.

Для получения теплот реакций при стандартной температуре (298,15 или 0 К) удобнее использовать новую функцию, получившую название «приведенная энергия Гиббса»

$$\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_{00}^\circ)/T = S_T^\circ - (H_T^\circ - H_{00}^\circ)/T \quad (18)$$

или

$$\Phi_T^{\circ'} = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T = S_T^\circ - (H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T. \quad (19)$$

Если стандартизацию приводят к температуре 298,15 К, применяют $\Phi_T^{\circ'}$, а при температуре 0 К используют Φ_T° .

Теплоту реакции вычисляют тогда по уравнению

$$\Delta H_{298}^\circ = -RT \ln K_p + T \Delta \Phi_T^\circ. \quad (20)$$

При расчете по III закону точность выше (по сравнению с расчетом по II закону), если надежно определены энтропии или приведенные энергии Гиббса участников реакций. На практике, при определении теплот реакций, используют расчеты по II и III законам термодинамики.

Динамические методы определения давления пара. К динамическим относятся метод переноса и его разновидности (метод струи, метод циркуляции и др.). Их сущность заключается в насыщенности парами исследуемого вещества газа-носителя, проходящего с постоянной скоростью над конденсированной фазой при заданной температуре. Количество перенесенного вещества определяют весовым методом, аналитически или с помощью радиоактивных изотопов. Метод переноса позволяет находить только плотность пара, а значения давления или средней молекулярной массы рассчитывают с помощью соответствующего уравнения состояния лишь при наличии данных по одному из вычисляемых параметров. Наиболее полные сведения по теории метода, методике эксперимента и обработки результатов, а также по аппаратурному оформлению и применению приводятся в работах [6, 7, 22].

Статические методы определения давления пара. Сущность статических методов заключается в измерении каких-либо свойств, которые количественно характеризуют равновесную систему, состоящую из конденсированной фазы и пара, находящихся в изолированном объеме. В прямых статических методах с помощью различного типа манометров измеряют непосредственно давление пара, в косвенных – определяют либо плотность пара, либо его радиоактивность. Многочисленные разновидности статических методов наиболее полно рассмотрены в работах [6, 7, 22].

Метод точек кипения. Известны два варианта метода точек кипения: редко используемый изобарный и широко применяемый изотермический. В обоих случаях различными способами фиксируется момент закипания. От точности и надежности его определения зависит корректность экспериментальных результатов [6, 22].

Глава 2. Давление и состав пара над нитридами щелочных металлов

Система литий-азот

В системе литий-азот в конденсированном состоянии образуется нитрид Li_3N с температурой плавления 1088 К и стандартной энтальпией образования из элементов равной 197 кДж/моль [58, 62, 499, 797, 922, 923]. Нитрид LiN_3 получен мокрой химической реакцией [58, 62]. В газообразном состоянии оценена (D_0) молекула $\text{LiN}_{(r)}$ (см. табл. 3).

В работах [1236, 1237, 1243, 1379] при высоких давлениях до $6 \cdot 10^7$ атм изучали структуру LiN_3 , LiN , LiN_2 .

Шен и др. [1240] с использованием теоретических подходов предсказали пять новых стабильных нитридов в системе Li-N при давлениях 10^6 атм. Это нитриды Li_{13}N , Li_5N , Li_3N_2 , LiN_2 и LiN_5 .

Пенг и др. [1239] теоретическими расчетами обнаружили, что кристаллический нитрид лития богатый азотом (LiN_5) термодинамически стабилен при давлениях выше $9,9 \cdot 10^4$ атм. Даны рисунки предполагаемых структур LiN_5 . В работе [1358] указывается на существование сверхщелочи Li_4N . Ланиел и др. [1359] провели синтез Li_3N , LiN , LiN_2 и LiN_5 методом прямого взаимодействия азота и лития при давлениях вплоть до $7,5 \cdot 10^5$ атм.

Испарение Li

Пар над $\text{Li}_{(r,j)}$ состоит из $\text{Li}_{(r)}$ и $\text{Li}_{2(r)}$. При 800 К в паре присутствуют 99,66% $\text{Li}_{(r)}$ и 0,34% $\text{Li}_{2(r)}$; а при 1200 К пар содержит 96,81% $\text{Li}_{(r)}$ и 3,19% $\text{Li}_{2(r)}$. Давление пара лития при комнатной температуре (298 К) составляет $6,5 \cdot 10^{-23}$ атм; в точке плавления (453,69 К) давление равно $2,3 \cdot 10^{-3}$ атм, а 1 атм достигается при 1623 К. Заметно литий начинает испаряться при температуре выше 700 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
| $P(\text{Li}) \cdot 10^4$, атм | 0,0041 | 0,1098 | 1,389 | 10,44 | 53,99 | 218,52 | 665,1 |
| $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$ кДж/моль | 150,1 | 152,2 | 151,4 | 150,6 | 149,8 | 148,9 | 148,2 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Li}_{(r)}) = 157,59$ кДж/моль [27].

Скорость испарения лития при комнатной температуре (298 К) составляет $43,98 \cdot 10^{-23}$, в точке плавления (453,69 К) становится равной $12,61 \cdot 10^{-13}$, а в точке кипения (1623 К) достигает $2,899$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения лития для области температур 700-1300 К выражается зависимостью $\lg(W) = -7700/T + 5,26$.

Диссоциация нитридов в системе литий-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем показали, что при температуре кипения 3500 К концентрация газообразных молекул нитридов лития над системой Li-N очень мала. При расчетах использовали ионные радиусы азота равные 1,08 и 0,70 Å и получили $D_0(\text{LiN}) = 464\text{--}744$ кДж/моль соответственно (табл. 3).

Однако в работах [661] и [778] со ссылкой на работу [271] приводят энергию диссоциации молекулы $\text{LiN}_{(г)}$ равную около 200 кДж/моль (см. табл. 3).

Проут и др. [31] изучали разложение нитрида LiN_3 методом потери веса в вакууме. Показано, что азид LiN_3 в области 458-493 К разлагается по реакции 1



Дайкстра и др. [778] оценили энергию диссоциации молекулы LiN менее величины 125 кДж/моль (табл. 3).

Иенко и др. [32] экспериментально изучили: 1) заново измерили растворимость азота в литии, 2) определили давление пара азота при термическом разложении Li_3N , 3) получили другие данные необходимые для классификации фазовой диаграммы Li- Li_3N . Применялась специально приготовленная аппаратура из армо-железа. Давление азота над Li_3N измеряли манометрически. Исследуемый препарат Li_3N получили азотированием 50 г лития в течение 4 часов при давлении азота около 8 атм. Молярное отношение Li/N в полученном продукте составляло $3,015 \pm 0,005$. В таблице 1 приведены некоторые данные по растворимости азота в жидком литии. Эксперименты проводились в области 468-825 К в атмосфере гелия с давлением около 1 атм.

Таблица 1. Растворимость азота (как Li_3N) в жидком литии [32]

| Т, К | Растворимость, моль % Li_3N | Т, К | Растворимость, моль % Li_3N |
|-------|---|-------|---|
| 467,9 | 0,0697 | 583,2 | 0,499 |
| 494,9 | 0,139 | 649,0 | 1,26 |
| 525,4 | 0,187 | 713,9 | 2,22 |
| 552,8 | 0,364 | 820,8 | 2,94* |

*- Ненасыщенный раствор.

Данные 22 точек, полученные ниже 720 К, описываются зависимостью: $\lg S = -2107/T + 3,323$, где S – растворимость в mol % Li_3N ; T – температура в кельвинах. Парциальная энтальпия растворения Li_3N в чистом растворе составила $38,9 \pm 1$ кДж/моль. Проведено восемь измерений равновесного давления пара азота над твердым Li_3N в области температур 933-1051 К. Газовая фаза, после каждого измерения масс-спектрометрическим методом, состояла более чем на 99% из азота, а главной примесью был гелий. Состав твердой фазы при диссоциации Li_3N оставался постоянным, т.е. диссоциация происходит по схеме (2)



Экспериментальные результаты по равновесному давлению пара азота над $\text{Li}_3\text{N}_{(r)}$ при диссоциации $\text{Li}_3\text{N}_{(r)}$ приведены в таблице 2 и на рис. 1.

Таблица 2. Давление азота при диссоциации Li_3N [32]

| Т, К | P(атм)·10 ³ | Т, К | P(атм)·10 ³ |
|-------|------------------------|--------|------------------------|
| 933,6 | 0,315 | 1012,2 | 13,03 |
| 954,2 | 0,853 | 1031,3 | 32,61 |
| 974,4 | 2,355 | 1045,3 | 69,71 |
| 993,2 | 5,566 | 1050,8 | 89,69 |

В работе [23] отмечается, что давление диссоциации Li_3N , найденное в работе [32], в шесть раз выше, чем следует из расчетов работы [34] (см. рис. 1) и в 30 раз выше, чем в справочнике [182].

Хайт и др. [776] провели неэмпирические расчеты некоторых термодинамических характеристик молекулы LiN и проанализировали электронную структуру данной молекулы. Для энергии диссоциации молекулы $\text{LiN}_{(r)}$ оценена величина $D_0(\text{LiN}) = 132$ кДж/моль (см. табл. 3).

Болдырев и др. [779] расчетным путем определили энергии диссоциации, потенциалы ионизации и электронную структуру молекулы LiN и ионов LiN^+ и LiN^- . Найдены энергии диссоциации для реакций 3, 4, 5



которые соответственно составили 144; 20; 131,2 кДж/моль (см. табл. 3).

Матсика и др. [661] неэмпирическим методом исследовали ряд возбужденных состояний молекулы $\text{LiN}_{(r)}$. Найдена энергия диссоциации молекулы $\text{LiN}_{(r)}$, которая составила $D_0(\text{LiN}) = 123,5$ кДж/моль (см. табл. 3).

Ян и др. [797] теоретически изучили электронную структуру и устойчивость молекулы LiN_3 при высоком давлении.

Мавридис и др. [625, 680] методами расчета получили ряд параметров молекул Li_2N и LiN , в том числе энергии диссоциации. Для реакции 6



разными методами расчета получена средняя величина энергии диссоциации, равная 211-240 кДж/моль. Для реакции 7



средняя энергия атомизации составила 533 кДж/моль. Для реакции 8



из разных методов расчета средняя величина энергии диссоциации молекулы LiN составила 177 кДж/моль (см. табл. 3).

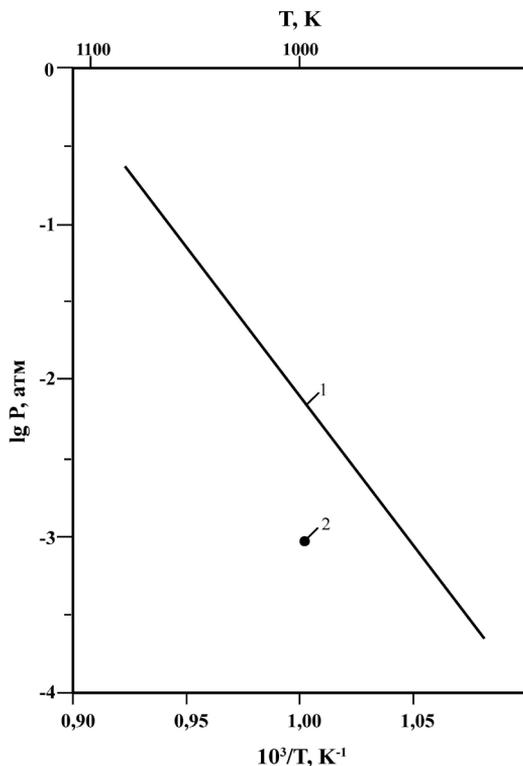


Рис. 1. Температурная зависимость давления пара над Li_3N :
1 – $P(\text{N}_2)$ над Li_3N [32]; 2 – $P(\text{N}_2)$ над Li_3N [34].

Ванг и др. [698] методом расчета определили энергию диссоциации гипервалентного соединения Li_4N^{n+} . По оценкам энергия диссоциации Li_4N^{n+} при потере Li составила 191,98 кДж/моль, а при потере Li_2 составила 515,37 кДж/моль.

Дункан и др. [499] приводят результаты исследований двух групп новых классов материалов слоистых соединений соответствующих по своему составу нитридам: 1. соединения лития с переходными металлами типа: $\text{Li}_{3-x-y}\text{OM}_x\text{N}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$); 2. тройные нитриды переходных металлов с общей формулой LiMN_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Соединения группы 1 основаны на гексагональной структуре Li_3N .

Ли и др. [515] с помощью неэмпирических методов и методом теории функционала плотности исследовали разные структуры (А. В. С.) и кинетическую устойчивость комплекса нитрида лития: Li_2N_4 . Для гипотетической реакции 9 разложения Li_2N_4



в работе [515] приводится средняя энергия разложения с величиной 1856 кДж/моль. В другой работе Ли и др. [516] с помощью расчетов разными методами показали, что барьер разложения молекулы LiN_5 (со структурой В) выше 83 кДж/моль, проходящей по реакции 10



Глукховцев и др. [836] расчетным путем оценили структуру и стабильность N_5^- , LiN_3 , LiN_5 . Показано, что энергетический барьер для реакции



составляет 82 кДж/моль. Отмечено, что LiN_5 менее стабилен по сравнению LiN_3 , и для процесса



энергия составляет $\Delta E = -140$ кДж/моль. Общая энергия для LiN_5 составляет $\Delta E_{\text{общ.}} = -1173$ кДж/моль.

Грегори и др. [881, 921] провели исследования, а также литературный обзор 283 работ по химии тройных и более высоких нитридов лития с 40 химическими элементами. Приведены рисунки около 100 кристаллических структур с параметрами кристаллических решеток. Даны энтальпии образования ряда тройных нитридов лития с другими химическими элементами.

В работах [223, 910, 923-926, 943] исследовались абсорбция и десорбция водорода на Li_3N , Li_2NH при температурах 573-673 К в области давлений водорода или дейтерия $90-10^{-2}$ атм. Получены [924] уравнения температурной зависимости давления водорода (P, атм). Абсорбция H_2 : $\ln P = -7760/T + 14,2$ с $\Delta H_{(\text{abs.})} = -64,5$ кДж/моль H_2 . Десорбция H_2 : $\ln P = -8010/T + 14,4$ с $\Delta H_{(\text{des.})} = -66,6$ кДж/моль H_2 . В таблице 3 приведены энергии диссоциации молекулы $\text{LiN}_{(r)}$ по данным различных авторов, полученных расчетными методами.

Таблица 3. Энергия диссоциации молекулы $\text{LiN}_{(r)}$ по расчетным результатам ряда авторов

| Метод | $D_0(\text{LiN})$, кДж/моль | Литература, год |
|--------|------------------------------|---|
| Расчет | 464-744 | [30], 1955 |
| Оценка | 200 | Из работ [661, 778], 1970 со ссылкой на [271] |
| Оценка | 125 | [778], 1975 |
| Расчет | 132 | [776], 1982 |
| Расчет | 144 | [779], 1993 |
| Расчет | 123 | [661], 1996 |
| Расчет | 177 | [680], 1998 |

Имеется единственная экспериментальная работа [32] по определению давления пара азота при диссоциации Li_3N .

Система натрий-азот

В системе натрий-азот в конденсированном состоянии образуются нитриды Na_3N , NaN_3 , а также азид $\text{Na}(\text{N}_3)_2$. Первый распадается при 570 К, второй плавится без разложения [58, 62, 1104, 1193, 1237].

Еремets и др. [1211] при высоких давлениях до $1,6 \cdot 10^6$ атм и в области температур (120-3300 К) с помощью метода Raman спектроскопии изучали поведение азота в NaN_3 . Показано, что прочность N–N связи – 160 кДж/моль, N=N связи – 419 кДж/моль, N≡N связи – 954 кДж/моль.

Зо и др. [1251] при высоких давлениях $5 \cdot 10^5$ атм и комнатных температурах рентгеновским методом изучили структуры новых фаз: $\alpha\text{-NaN}_3$, $\beta\text{-NaN}_3$, $\gamma\text{-NaN}_3$, $\delta\text{-NaN}_3$.

Зханг и др. [1231] теоретически с помощью компьютерной техники предсказали новые нитриды натрия, такие как Na_nN_2 .

Стил и др. [1241] из первых принципов при высоких давлениях получили новые нитриды NaN_5 и Na_2N_5 с высокой энергетической плотностью.

Испарение Na

Пар над $\text{Na}_{(г,ж)}$ состоит из $\text{Na}_{(г)}$ и $\text{Na}_{2(г)}$. При 600 К в паре присутствуют 98,98% $\text{Na}_{(г)}$ и 1,02% $\text{Na}_{2(г)}$, а при 1100 К пар содержит 91% $\text{Na}_{2(г)}$ и 9% $\text{Na}_{(г)}$. Давление пара натрия при комнатной температуре (298 К) составляет $3,24 \cdot 10^{-14}$ атм; в точке плавления (371 К) давление становится равным $1,38 \cdot 10^{-10}$ атм, а 1 атм достигается при 1166 К. Заметно натрий начинает испаряться при температуре выше 500 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| T, К | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $P(\text{Na}) \cdot 10^4$, атм | 0,0092 | 0,56 | 10,22 | 89,00 | 472,2 | 1772 | 5195 |
| $\Delta H_{v,г}^\circ$, кДж/моль | 104,8 | 103,9 | 103,1 | 102,2 | 101,5 | 100,7 | 99,9 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Na}_{(г)}) = 107,7$ кДж/моль [27].

Скорость испарения натрия при комнатной температуре составляет $39,90 \cdot 10^{-14}$, в точке плавления (371 К) становится равной $15,23 \cdot 10^{-10}$, а в точке кипения (1166 К) достигает $6,226$ г/см²с [63]. Температурная зависимость скорости испарения натрия для области температур 500-1100 К выражается зависимостью $\lg(W) = -5158/T + 5,27$.

Диссоциация нитридов в системе натрий-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем оценили энергию диссоциации газообразной молекулы $\text{NaN}_{(г)}$, которая получилась равной $D_0(\text{NaN}) = 350\text{-}500$ кДж/моль.

Чен и др. [297] изучили способность разложения NaN_3 в NO_2^- в пробах воды для измерения растворенного кислорода.

Ли и др. [515, 516] с помощью неэмпирических методов и методом теории функционала плотности исследовали структуру и кинетическую

устойчивость комплексов нитридов натрия: NaN_5 и Na_2N_4 . Для гипотетической реакции 13 разложения Na_2N_4



в работе [515] приводится средняя энергия разложения величиной 1630 кДж/моль. В работе [516] расчетным методом показано, что барьер разложения молекулы NaN_5 (со структурой В) выше 92 кДж/моль происходит по реакции 14



Бурко и др. [337] расчетным методом определили структуру молекулы NaN_5 .

Иши и др. [784] для четырех состояний молекулы NaN рассчитали кривые потенциальной энергии. Для состояния Σ молекулы NaN оценена энергия связи равная 85,9 кДж/моль.

Григори [111] плазменным методом синтезировал нитрид натрия Na_3N по реакции металлического Na и азота при низком давлении. Показано, что это соединение кристаллизуется в кубическую структуру. При нагревании выше 380 К Na_3N разлагается на элементы. Нам не известны исследования по термодинамике испарения нитридов в системе Na-N .

Система калий-азот

В системе калий-азот в конденсированном состоянии образуются нитриды K_3N и KN_3 . K_3N плавится при температуре 616 К и разлагается при 698 К. Соединение KN_3 плавится при температуре 660 К [58, 62, 916].

Диаграмма состояния системы K-N не построена [62].

В работах [1286, 1414] при высоких давлениях до $5 \cdot 10^5$ атм изучали появление новых фаз в KN_3 , K_2N_{16} .

Испарение К

Пар над $\text{K}_{(т,ж)}$ состоит из $\text{K}_{(г)}$ и $\text{K}_{2(г)}$. При 500 К в паре присутствуют 99,85% $\text{K}_{(г)}$ и 0,15% $\text{K}_{2(г)}$, а при 1000 К пар содержит 94,93% $\text{K}_{(г)}$ и 5,07% $\text{K}_{2(г)}$. Давление пара калия при комнатной температуре (298 К) составляет $2,49 \cdot 10^{-11}$ атм, в точке плавления (336,86 К) давление становится равным $1,52 \cdot 10^{-9}$ атм, а 1 атм достигается при 1037 К. Заметно калий начинает испаряться при температуре выше 400 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения представлены ниже.

| Т, К | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|--|--------|-------|------|-------|-------|--------|--------|
| $P(\text{K}) \cdot 10^4$, атм | 0,0019 | 0,326 | 9,51 | 103,1 | 602,0 | 2340,0 | 6860,0 |
| $\Delta H_{\text{в,г}}^\circ$, кДж/моль | 85,5 | 84,5 | 83,5 | 82,6 | 81,7 | 80,8 | 79,8 |

Примечание: $\Delta H_{\text{с,0}}^\circ(\text{K}_{(г)}) = 89,8$ кДж/моль [27].

Скорость испарения калия при комнатной температуре составляет $39,99 \cdot 10^{-11}$, в точке плавления (336,86 К) становится равной $22,96 \cdot 10^{-9}$, а в точке кипения (1037 К) достигает $8,610 \text{ г}/(\text{см}^2\text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения калия для области температур 400-1000 К выражается зависимостью $\lg(W) = -3543/T + 3,27$.

Диссоциация нитридов в системе калий-азот

Маргрейв и др. [30] оценили энергию диссоциации газообразной молекулы $\text{KN}_{(г)}$, которая получилась как $D_0(\text{KN}) = 330-464 \text{ кДж/моль}$. При расчетах использовали ионные радиусы азота: 1,08 и 0,70 Å.

Ли и др. [515, 516] с помощью неэмпирических методов и методом теории функционала плотностей исследовали структуру и кинетическую устойчивость комплексов нитридов калия: KN_5 и K_2N_4 . Для гипотетической реакции 15 разложения K_2N_4



в работе [515] приведена средняя энергия разложения величиной 1500 кДж/моль. В работе [516] расчетными методами показано, что барьер разложения молекулы KN_5 (со структурой В) выше 94,0 кДж/моль происходящей по реакции 16



Бурко и др. [337] расчетным методом определили структуру молекулы KN_5 .

Иши и др. [196] расчетными методами получили кривые потенциальной энергии, дипольный момент и спектроскопические постоянные молекулы KN. Энергия связи молекулы KN в состоянии $x^3\Sigma$ равна 808 кДж/моль, а в состоянии 3π равна 228,6 кДж/моль.

Кравченко и др. [916] расчетным методом вычислили параметры кристаллической структуры, зонные спектры, карты распределений полной электронной плотности KN_3 . Нам не известны исследования по термодинамике испарения нитридов в системе K-N.

Система рубидий-азот

В системе рубидий-азот в конденсированном состоянии образуются нитриды: Rb_3N , RbN_3 [58].

Ли и др. [1262] при высоких давлениях до $4,2 \cdot 10^5 \text{ атм}$ изучали фазовые переходы RbN_3 ($\alpha\text{-RbN}_3 \rightarrow \gamma\text{-RbN}_3 \rightarrow \delta\text{-RbN}_3$). Даны рисунки структур.

Испарение Rb

Пар над $\text{Rb}_{(т.ж)}$ состоит из $\text{Rb}_{(г)}$ и $\text{Rb}_{2(г)}$. При 500 К в паре присутствуют 99,57% $\text{Rb}_{(г)}$ и 0,43% $\text{Rb}_{2(г)}$, а при 1000 К пар содержит 91,85% Rb и 8,15% $\text{Rb}_{2(г)}$. Давление пара рубидия при комнатной температуре (298 К) составляет $4,96 \cdot 10^{-10} \text{ атм}$, а в точке плавления (312,47 К) давление становится

$2,21 \cdot 10^{-9}$ атм, а 1 атм достигается при 971 К. Заметно рубидий начинает испаряться при температуре выше 400 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|------------------------------------|--------|------|-------|------|------|------|-------|
| $P(\text{Rb}) \cdot 10^4$, атм | 0,0159 | 1,65 | 35,08 | 302 | 1489 | 5060 | 13300 |
| $\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль | 77,5 | 76,6 | 75,6 | 74,7 | 73,6 | 72,5 | 71,6 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Rb}_{(г)}) = 82,1$ кДж/моль [27].

Скорость испарения рубидия при комнатной температуре составляет $117,78 \cdot 10^{-10}$, в точке плавления (321,47 К) становится равной $50,52 \cdot 10^{-9}$, а в точке кипения (971 К) достигает $13,155$ г/(см²с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения рубидия для области температур 400-1000 К выражается зависимостью $\lg(W) = -3880/T + 5,21$.

Диссоциация нитридов в системе рубидий-азот

Маргрейв и др. [30] оценили расчетным путем энергию диссоциации газообразной молекулы $\text{RbN}_{(г)}$, которая получилась равной $D_0(\text{RbN}) = 293\text{-}400$ кДж/моль.

Ли и др. [515, 516] с помощью неэмпирических методов и методом теории функционала плотности исследовали структуру и кинетическую устойчивость комплексов нитридов рубидия: RbN_5 и Rb_2N_4 . Для гипотетической реакции 17 разложения Rb_2N_4



в работе [515] приводится средняя энергия разложения величиной 1359 кДж/моль. В работе [516] методами расчета показано, что барьер разложения молекулы RbN_5 (со структурой В) выше 96 кДж/моль проходящей по реакции 18



Нам не известны исследования по термодинамике испарения нитридов в системе Rb-N.

Система цезий-азот

В системе цезий-азот в конденсированном состоянии образуются нитрид Cs_3N и азид CsN_3 . Первый плавится при температуре 599 К и разлагается при 663 К, второй плавится при 578 К [58].

Зо и др. [1253, 1261] при высоких давлениях $5,5 \cdot 10^5$ атм и комнатных температурах изучали фазовые изменения в CsN_3 .

Стиил и др. [1235] из экспериментальных и теоретических работ, проведенных при высоких давлениях до $6 \cdot 10^5$ атм, сообщают о новом классе, в том числе, богатых по азоту нитридов цезия (Cs_3N , Cs_2N , Cs_3N_2 , CsN , Cs_4N_6 , CsN_2 , CsN_3 , Cs_2N_5 , CsN_5 , CsN_6 , CsN_7).

Испарение Cs

Пар над $Cs_{(т.ж)}$ состоит из $Cs_{(г)}$ и $Cs_{2(г)}$. При 500 К в паре присутствуют 99,62% $Cs_{(г)}$ и 0,38% $Cs_{2(г)}$, а при 1000 К пар содержит 92,33% $Cs_{(г)}$ и 7,67% $Cs_{2(г)}$. Давление пара цезия при комнатной температуре (298 К) составляет $2,06 \cdot 10^{-9}$ атм, в точке плавления (301,59 К) давление становится равным $2,92 \cdot 10^{-9}$ атм, а 1 атм достигается при 957 К. Заметно цезий начинает испаряться при температуре выше 400 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|--|-------|------|-------|------|------|------|-------|
| $P(Cs) \cdot 10^4, \text{атм}$ | 0,041 | 3,24 | 57,35 | 435 | 1952 | 6182 | 15408 |
| $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$ | 73,2 | 72,1 | 71,1 | 70,2 | 69,4 | 68,7 | 67,7 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Cs_{(г)}) = 77,9 \text{ кДж/моль}$ [27].

Скорость испарения цезия при комнатной температуре составляет $60,998 \cdot 10^{-9}$, в точке плавления (301,59 К) становится равной $85,947 \cdot 10^{-9}$, а в точке кипения (957 К) достигает $16,523 \text{ г/(см}^2\text{с)}$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения цезия для области температур 400-1000 К выражается зависимостью $\lg(W) = -3123/T + 3,83$.

Диссоциация нитридов в системе цезий-азот

Маргрейв и др.[30] оценили расчетным путем энергию диссоциации газообразной молекулы $CsN_{(г)}$, которая получилась равной $D_0(CsN) = 300\text{-}400 \text{ кДж/моль}$.

В работах [515, 516] с помощью неэмпирических методов и методом теории функционала плотности исследованы структура и кинетическая устойчивость комплексов нитридов цезия Cs_2N_4 . Для гипотетической реакции 19 разложения Cs_2N_4



приводится средняя энергия разложения равная 1296 кДж/моль .

Гаглиарди и др.[861] с помощью количественных химических расчетов полагают, что существуют химические соединения в виде сложных сэндвичей с основной формулой MN_7M' , где М – щелочные металлы (К, Rb, Cs), а М' – щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba). Показано, что молекула CsN_7Ba при диссоциации является более устойчивой на 150 кДж/моль по отношению CsN_7Ba и трех молекул N_2 . Нам не известны исследования по термодинамике испарения нитридов в системе Cs-N.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов лития, натрия, калия, рубидия и цезия

Из-за отсутствия в литературе экспериментальных результатов по составу пара и термодинамике испарения нитридов щелочных металлов

невозможно провести сравнительную характеристику термической стойкости их молекул.

Таблица 4. Температуры плавления и разложения нитридов щелочных металлов

| | | | | | |
|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Нитрид | Li₃N | Na₃N | K₃N | Rb₃N | Cs₃N |
| T _{пл.} , К | 1088 | - | 616 | 660 | 599 |
| T _{разлож.} , К | - | 570 | 628 | - | 663 |
| Нитрид | LiN₃ | NaN₃ | KN₃ | RbN₃ | CsN₃ |
| T _{пл.} , К | - | - | 660 | - | 587 |
| T _{разлож.} , К | 458-493 | 573 | - | - | - |

В таблице 4 приведены имеющиеся в литературе, правда не для всех нитридов щелочных металлов, температуры плавления и разложения.

Глава 3. Давление и состав пара над нитридами щелочноземельных металлов

Система бериллий-азот

В системе бериллий-азот в конденсированном состоянии образуется нитрид Be_3N_2 с температурой плавления $2473 \pm 100 \text{ K}$ [20]. Азид $\text{Be}(\text{N}_3)_2$ получен химическим путем [27, 58, 62], а также BeN_2 [1361, 1412].

Мокхтари и др. [216] расчетным методом исследовали электронные и структурные свойства $\alpha\text{-Be}_2\text{N}_2$ и $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$.

Испарение Be

Пар над $\text{Be}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{Be}_{(г)}$. Давление пара Be при комнатной температуре (298 K) составляет $7,14 \cdot 10^{-51}$ атм; в точке плавления (1560 K) давление равно $4,0 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигает при 2747 K. Заметно Be начинает испаряться при температурах выше 1500K. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Be}) \cdot 10^4$, атм | 0,031 | 0,188 | 0,895 | 3,38 | 11,12 | 31,81 | 81,32 |
| $\Delta H_{s,г}^\circ$, кДж/моль | 317,4 | 317,3 | 317,6 | 300,7 | 299,7 | 298,6 | 297,9 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Be}_{(г)}) = 319,4$ кДж/моль [27, 179].

Скорость испарения бериллия при комнатной температуре составляет $55,049 \cdot 10^{-51}$, в точке плавления (1560 K) становится равной $13,479 \cdot 10^{-5}$ а в точке кипения (2747 K) достигает $2,539 \text{ г/см}^2\text{с}$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения бериллия для области температур 1500-2000 K выражается зависимостью $\lg(W) = -15444/T + 6,11$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе бериллий-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем оценили $D_0(\text{BeN}) = 268\text{-}698$ кДж/моль. Орнелас и др. [787] расчетным методом определили энергию диссоциации молекулы BeN , которая составила 290-320 кДж/моль.

Джиатес и др. [40] исследовали равновесие реакции (1) торзионным методом в области 1450-1650 K. Применяли эффузионные камеры изготовленные из оксида бериллия



Исследуемый нитрид бериллия имел чистоту 97%. Основной примесью был оксид бериллия. Проведено четыре серии экспериментов с различными

площадями эффузионных отверстий в камерах Кнудсена. Некоторые экспериментальные результаты по общему давлению над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})}$ приведены в таблице 5 и на рис. 2.

Таблица 5. Давление диссоциации $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})}$ [40]

Ячейка 1 ($S = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{см}^2$)

| | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T, К | 1453 | 1478 | 1498 | 1520 | 1531 | 1540 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 2,16 | 3,24 | 5,20 | 7,43 | 8,65 | 10,5 |
| T, К | 1551 | 1562 | 1571 | 1579 | 1592 | |
| $P \cdot 10^7$, атм | 13,6 | 16,6 | 19,8 | 22,9 | 27,6 | |

Ячейка 2 ($S = 14,7 \cdot 10^{-3} \text{см}^2$)

| | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T, К | 1521 | 1541 | 1560 | 1571 | 1581 | 1582 | 1591 | 1592 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 5,6 | 7,1 | 10,0 | 12,0 | 14,2 | 15,4 | 16,7 | 18,2 |
| T, К | 1601 | 1601 | 1611 | 1612 | 1621 | 1631 | 1641 | 1652 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 19,3 | 20,3 | 24,6 | 23,2 | 30,0 | 36,7 | 45,1 | 49,7 |

Ячейка 3 ($S' = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{см}^2$) (опыт 1)

| | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T, К | 1438 | 1459 | 1480 | 1500 | 1520 | 1540 | 1560 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 0,74 | 1,23 | 1,86 | 2,46 | 3,69 | 5,21 | 7,94 |
| T, К | 1581 | 1601 | 1601 | 1622 | 1641 | 1641 | 1661 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 10,96 | 15,4 | 14,7 | 22,7 | 30,4 | 29,5 | 46,1 |

Ячейка 3 ($S' = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{см}^2$) (опыт 2)

| | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T, К | 1450 | 1473 | 1476 | 1499 | 1500 | 1524 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 0,96 | 1,11 | 1,92 | 2,01 | 2,56 | 3,92 |
| T, К | 1530 | 1551 | 1551 | 1578 | 1579 | 1580 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 4,16 | 6,73 | 6,37 | 9,77 | 9,04 | 10,09 |
| T, К | 1593 | 1601 | 1628 | 1630 | 1631 | 1646 |
| $P \cdot 10^7$, атм | 11,96 | 13,8 | 24,2 | 27,2 | 29,6 | 37,5 |

*S – площадь эффузионного отверстия

Средняя величина энтальпии образования $\Delta H_{f,298}(\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})})$, полученная с помощью III закона (табл. 5), составила 586 кДж/моль. По результатам таблицы 5 получены уравнения температурных зависимостей общего давления над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})}$, которые приведены в таблице 6. Показано, что давление пара над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})}$ зависит от размеров эффузионного отверстия камер Кнудсена.

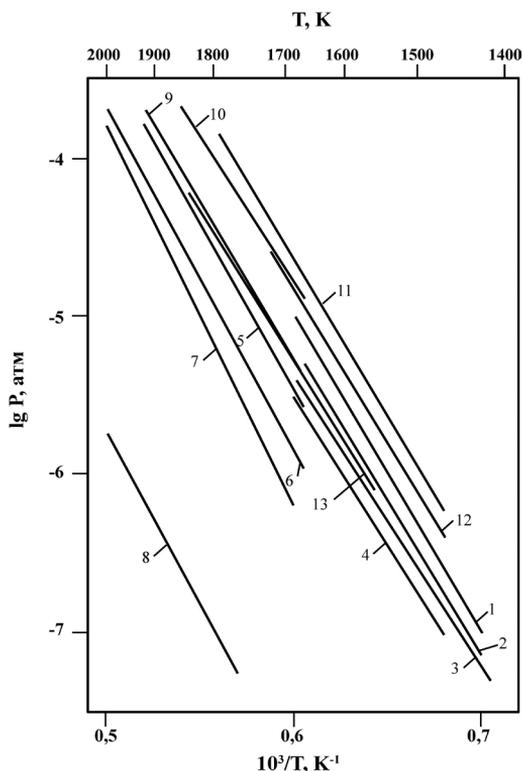


Рис. 2. Температурная зависимость давления пара над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})}$ (A – площадь эффузионного отверстия):

1. P (общ.), $A = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ [40]; 2. P (общ.), $A = 14,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ [40];
3. P (общ.), $A = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ [40]; 4. P (общ.), $A = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ [40];
5. P (N_2), $\text{Ø} = 0,091 \text{ см}$ [41-43]; 6. P (N_2), $\text{Ø} = 0,172 \text{ см}$ [41-43]; 7. P (N_2), $\text{Ø} = 0,183 \text{ см}$ [41-43];
8. P (N_2), метод Лангмиора [43]; 9. P (N_2), метод Кнудсена [43];
10. P ($\text{N}_2 + \text{Be}$)_{общ.}, метод Кнудсена [43]; 11. P (общ.) [26]; 12. P (Be) [26]; 13. P (N_2) [26].

Таблица 6. Коэффициенты в уравнении $\lg P(\text{атм}) = -(A \cdot 10^4/T) + B$ [40]

| Номер ячейки и опыта | A | B | B* |
|----------------------|---------------------|-------------------|-------|
| 1 | $-18,550 \pm 0,326$ | $6,086 \pm 0,213$ | 6,283 |
| 2 | $-18,956 \pm 0,512$ | $6,154 \pm 0,321$ | 6,090 |
| 3 опыт 1 | $-18,693 \pm 0,196$ | $5,871 \pm 0,126$ | 5,973 |
| 3 опыт 2 | $-18,213 \pm 0,563$ | $6,189 \pm 0,362$ | 5,957 |

(B* – для средней величины $A = -18,85 \pm 0,44$)

Если диаметр эффузионного отверстия меньше, то измеряемое давление пара больше. Сделан вывод, что коэффициент испарения нитрида бериллия значительно меньше единицы и составляет около $1,4 \cdot 10^{-2}$. В таблице 7 приведены энтальпии реакции (1) для каждой серии экспериментов по определению общего давления пара полученные с помощью III закона

термодинамики. С использованием III закона термодинамики найдено значение средней энтальпии реакции диссоциации Be_3N_2 , которое составило $\Delta H_{f,298}^\circ(1) = 1538$ кДж/моль. В этой таблице 7 также приводятся энтальпии образования $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$. Для средней величины энтальпии образования рекомендована величина $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}) = -586,5 \pm 6$ кДж/моль.

Таблица 7. Теплоты реакции 1 и теплота образования $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ (кДж/моль)[40]

| Номер ячейки и опыта | $\Delta H_{1550}(1)$ | $\Delta H_{f,298}(\text{Be}_3\text{N}_2)$ |
|----------------------|----------------------|---|
| 1 | 1535,3 | -581,0 ± 3,7 |
| 2 | 1545,3 | -591,8 ± 3,7 |
| 3 опыт 1 | 1538,6 | -584,3 ± 5,4 |
| 3 опыт 2 | 1540,7 | -586,4 ± 6,7 |
| Средние величины | 1540,7 | -586,4 ± 6,2 |

Хёниг и Сирси [41, 42, 43] методами Кнудсена и Лангмюра исследовали испарение $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ в области температур 1640-1960 К. Применялись эффузионные ячейки из вольфрама с диаметрами отверстий испарения 0,091 см и 0,172 см, а также ячейки из оксида бериллия с диаметром отверстий испарения 0,183 см. Коррекцию размеров отверстия истечения проводили при средней температуре интервала исследования (1773 К). Исследованный препарат получали азотированием стружки бериллия при температуре 1373 К и давлении 0,8 атм азота. Стружка бериллия содержала примеси хлора, кислорода, углерода на уровне 10^{-3} (масс.%), кроме названных примесей, полученные образцы $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ содержали следы Be, Al, Mg, Si, Ca и Ba. Конгруэнтный характер испарения нитрида бериллия заключен на основании рентгеновского исследования остатков состава твердой фазы после испарения образцов методами Кнудсена и Лангмюра. Для проверки работы экспериментальной установки было проведено (как стандарт) испарение золота. В результате использования III закона, получена величина теплоты испарения золота равная $\Delta H_{v,298}^\circ(\text{Au}_{(\text{т})}) = 369,1 \pm 2$ кДж/моль. Показано, что $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ испаряется конгруэнтно по реакции 1. Экспериментальные результаты по испарению $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ приведены в таблице 8 и на рис. 2.

В таблице 8 приведены также материалы эффузионных камер, диаметры эффузионных отверстий и коэффициент уравнений температурных зависимостей по общему давлению пара над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$.

В работах [41, 42, 43] приведена температурная зависимость по давлению пара азота при диссоциации $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$, полученная методом Лангмюра в виде $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -(22360 \pm 370)/T + (5,604 \pm 0,216)$. Из рис. 2 следует, что увеличивая степень неравновесности, т.е. увеличивая поверхность истечения из камеры Кнудсена, получаем уменьшение давления пара при диссоциации $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$. При уменьшенном диаметре истечения получаем близкое и равновесное уравнение диссоциации, которое описывается зависимостью в виде (рис. 2) $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -(19520 \pm 0,038)/T + (6,509 \pm 0,207)$. Для общего давления ($\text{N}_{2(\text{т})} + \text{Be}_{(\text{т})}$) над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ получено уравнение в виде $\lg P(\text{общ.}, \text{атм}) = -19520/T + 6,940$. Полученные результаты по давлению пара над $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ хорошо согласуются с результатами по давлению пара

Таблица 8. Экспериментальные результаты по диссоциации $\text{Be}_3\text{N}_{2(\text{r})}$ для реакции 1, и коэффициенты уравнения $\lg P = A/T + B$ [43]

| Условия опытов | T, К | Время (мин) | Потеря веса (мг) | Парциальное давление N_2 (атм·10 ⁵) |
|--|------|-------------|------------------|--|
| Ячейка №1 из W $\varnothing_{\text{отв}} = 0,91$ см $L = 0,239$ $A = -19,520 \pm 384$ $B = 6,353 \pm 0,207$ | 1894 | 18,0 | 2,26 | 12,72 |
| | 1880 | 16,0 | 1,58 | 9,97 |
| | 1859 | 12,0 | 0,88 | 7,36 |
| | 1842 | 18,0 | 1,06 | 5,89 |
| | 1825 | 18,0 | 0,83 | 4,59 |
| | 1808 | 28,0 | 1,02 | 3,61 |
| | 1946 | 16,0 | 3,13 | 20,10 |
| | 1923 | 16,0 | 2,47 | 15,77 |
| | 1908 | 14,0 | 1,75 | 12,72 |
| | 1887 | 20,0 | 1,94 | 9,81 |
| | 1866 | 18,0 | 1,43 | 7,99 |
| | 1883 | 12,0 | 1,10 | 9,26 |
| | 1905 | 16,0 | 1,99 | 12,64 |
| | 1808 | 16,0 | 0,57 | 3,53 |
| | 1792 | 18,0 | 0,54 | 2,96 |
| 1767 | 12,0 | 0,26 | 2,12 | |
| 1792 | 12,0 | 0,33 | 2,71 | |
| 1811 | 20,0 | 0,69 | 3,42 | |
| Ячейка №2 из W $\varnothing_{\text{отв}} = 0,172$ см $L = 0,365$ $A = -21,182 \pm 239$ $B = 6,880 \pm 0,135$ | 1930 | 14,0 | 6,0 | 8,06 |
| | 1891 | 12,0 | 3,07 | 4,75 |
| | 1815 | 14,0 | 1,24 | 1,61 |
| | 1737 | 20,0 | 0,55 | 0,489 |
| | 1771 | 28,0 | 1,34 | 0,859 |
| | 1700 | 26,0 | 0,38 | 0,257 |
| | 1660 | 14,0 | 0,10 | 0,124 |
| | 1697 | 18,0 | 0,28 | 0,273 |
| | 1757 | 22,0 | 0,79 | 0,642 |
| | 1794 | 12,0 | 0,82 | 1,23 |
| 1835 | 8,0 | 0,91 | 2,08 | |
| Ячейка №3 из BeO $\varnothing_{\text{отв}} = 0,183$ см $L = 0,375$ $A = -22,375 \pm 378$ $B = 7,363 \pm 0,212$ | 1932 | 16,0 | 6,00 | 6,04 |
| | 1893 | 14,0 | 3,13 | 3,56 |
| | 1810 | 14,0 | 0,90 | 1,00 |
| | 1733 | 12,0 | 0,20 | 0,254 |
| | 1772 | 12,0 | 0,39 | 0,501 |
| | 1692 | 24,0 | 0,20 | 0,126 |
| | 1648 | 22,0 | 0,10 | 0,068 |
| | 1748 | 12,0 | 0,32 | 0,408 |
| | 1788 | 8,0 | 0,38 | 0,736 |
| | 1832 | 10,0 | 0,89 | 1,40 |
| 1893 | 6,0 | 1,34 | 3,56 | |

L – коэффициент Клаузинга.

над $\text{Ве}_3\text{N}_{2(\text{г})}$, полученные в работе [40]. В таблице 9 приведена стандартная величина энтальпии реакции 1, полученная с помощью II и III законов термодинамики. Рекомендованная величина для энтальпии реакции при 298 К составила 1547 ± 4 кДж/моль. С помощью данной величины найдена $\Delta\text{H}_{\text{f},298}^\circ(\text{Ве}_3\text{N}_{2(\text{г})}) = -568,5 \pm 6$ кДж/моль.

Таблица 9. Энтальпия для реакции 1 (ΔH_{298} , кДж/моль) [43]

| Номера ячеек | $\beta^{1*}(1940 \text{ К}) = 280$ для ячеек 1, 2, 3 (1760-1940 К) | | β^2 постоянное уменьшение для ячеек 1, 2 (1760-1940 К) | | Данные для всех ячеек (1640 – 1940 К) | |
|--------------|--|--------------|--|--------------|---------------------------------------|--------------|
| | II закон | III закон | II закон | III закон | II закон | III закон |
| 1 | 1534 ± 30 | 1547 ± 4 | 1438 ± 30 | 1547 ± 4 | 1467 ± 30 | 1547 ± 4 |
| 2 | 1660 ± 15 | 1551 ± 4 | 1421 ± 15 | 1542 | 1513 ± 15 | 1547 ± 8 |
| 3 | 1751 ± 30 | 1567 ± 8 | - | - | 1584 ± 30 | 1547 ± 8 |

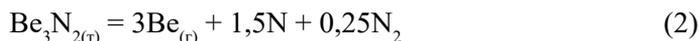
$\beta^{1*} = 1/\alpha \cdot S$, где α – коэффициент испарения, S – эффективная площадь эффузионного отверстия, $\beta^2 = 825$ при 1760 К.

Расчетные данные работы [26] по давлению пара при диссоциации $\text{Ве}_3\text{N}_2$ приведены ниже в таблице 10 и на рис 2.

Таблица 10. Расчетные результаты по давлению диссоциации $\text{Ве}_3\text{N}_2$ [26]

| Т, К | 1560 | 2000 |
|------------------------|-------|-------|
| $-\lg P(\text{Ве})$ | 5,63 | 2,88 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 6,11 | 3,35 |
| $-\lg P(\text{N})$ | 15,63 | 10,73 |
| $-\lg P(\text{ВеN})$ | 13,34 | 8,52 |
| $-\lg \Sigma P$ | 5,51 | 2,76 |
| Состав пара (%) | | |
| Ве | 75,0 | 75,0 |
| N_2 | 25,0 | 25,0 |

Львов и др. [224, 279, 780, 786] со ссылкой на работу [43] заново теоретически исследовали механику и кинетику разложения $\text{Ве}_3\text{N}_2$ до газообразных продуктов по реакции 2



Для температуры 1600 К рекомендовали давление пара бериллия, энтропию и энтальпию для реакции 2. Результаты приведены в таблице 11 и на рис. 2.

Таблица 11. Термодинамические и кинетические параметры при термическом разложении $\text{Ве}_3\text{N}_2$ до газообразных продуктов [224, 780]

| Т, К | Р(Ве), атм | ΔS_r , Дж/моль·Т | ΔH_r , кДж/моль | | |
|------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|---------------|
| | | | II закон | III закон | рекомендовано |
| 1600 | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | 129,4 | 428 | 481 | 480,2 |

Орнелас и др. [610, 787] расчетным методом исследовали устойчивость молекул BeNH и HBeN . Показано, что молекула BeNH на 44 кДж/моль более устойчива, чем HBeN . Предположено, что механизм диссоциации связан с разрывом химической связи в Be-N .

Ли и др. [517] с использованием неэмпирических методов и методом теории функционала плотности исследовали геометрическую структуру и относительную устойчивость обогащенных азотом соединений BeN_4 . Различными методами рассчитана энергия диссоциации молекулы BeN_4 по реакции 3 для восьми структур



При использовании метода расчета MP2 результаты по энергиям диссоциации, в зависимости от структуры молекулы BeN_4 , колеблются от 63,5 кДж/моль до 605 кДж/моль. Согласно полученным данным, наиболее устойчивый изомер имеет плоскую структуру симметрии $D_{2h}(\text{N}_2\text{BeN}_2)$.

Мокхтари и др. [216] расчетным методом исследовали электронные и структурные свойства $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ и $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$.

Томпсон и др. [138] с помощью пульсирующего лазера и инфракрасной спектроскопии изучали реакции взаимодействия бериллиевых атомов с азотом в твердых матрицах смеси аргона и изотопами азота (Ar:N_2 от 20:1 до 200:1) при температурах 10 ± 1 К. Указано на возможность образования свыше десяти возможных структур молекулы BeN_4 , как N_2BeN_2 , NNBeNN , NNBeN_2 , $\text{BeBe}(\text{N}_2)_2$ и др. Как правило, реакции $\text{Be} + \text{N}_2$ эндотермические, а $\text{Be} + \text{Be} + \text{N}_2$ экзотермические. Проведены теоретические расчеты разными методами энтальпий соответствующих реакций для различных структур молекул (табл. 12).

Таблица 12. Расчетные величины энтальпии реакции, образования нитридов бериллия для различных структур [138]

| № реакции | Реакции | Структуры | ΔH , кДж/моль | |
|-----------|--|------------------|-----------------------|----------|
| | | | Метод SCF | Метод MB |
| 4 | $\text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BeN}_2$ | Линейный триплет | + 96 | + 117 |
| 5 | $2\text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BeBeNN}$ | Линейный триплет | -21 | -8 |
| 6 | $2\text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BeNNBe}$ | Линейный квантет | -33 | - |
| 7 | $2\text{N}_2 + \text{Be} \rightarrow \text{NNBeNN}$ | Линейная | - | + 46 |
| 8 | $2\text{N}_2 + \text{Be} \rightarrow \text{NNBeN}_2$ | C_{2v} | + 196 | - |
| 9 | $\text{BeNN} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NNBeNN}$ | линейная | - | -71 |
| 10 | $\text{N}_2 + \text{BeBeNN} \rightarrow \text{NNBeBeNN}$ | - | - | -117 |
| 11 | $\text{NNBeNN} + \text{Be} \rightarrow \text{BeBe}(\text{N}_2)_2$ | - | - | -121 |
| 12 | $\text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BeN}_2$ | кольцевая | - | + 242 |
| 13 | $\text{N}_2 + \text{BeN}_2 \rightarrow \text{N-N-BeN}_2$ | C_{2v} | -96 | - |
| 14 | $\text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BeN} + \text{N}$ | - | - | + 777 |
| 15 | $\text{Be} + \text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Be}_2\text{N}_2$ | перекрестная | | + 8 |

Имеются две экспериментальные работы [40, 43] по определению давления пара над нитридом бериллия. Согласие результатов по давлению пара над Be_3N_2 вполне удовлетворительное (см. рис. 2). Состав пара над Be_3N_2 не определялся.

Система магний-азот

Диаграмма состояния Mg-N не построена [62]. В системе магний-азот в конденсированном состоянии образуется нитрид Mg_3N_2 [25, 58, 62, 204, 216, 224, 399, 536, 653, 681, 1205, 1232]. Данные по температуре плавления Mg_3N_2 в литературе отсутствуют, так как температура плавления Mg_3N_2 лежит выше температуры, при которой давление диссоциации Mg_3N_2 достигает 100 атм (2500 К) [27]. Азид $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$, полученный в работе [58] при нагревании взрывается. Полагают, что в газовой среде существует $\text{MgN}_{(г)}$ [26, 52, 182].

Бурко и др. [337] рассчитали структуру молекулы $\text{Mg}(\text{N}_5)_2$.

В работах [1203, 1227, 1234, 1242, 1361, 1412] при высоких давлениях 10^6 атм и температурах получили в системе Mg-N стабильные структуры нитридов магния, богатые по азоту (MgN_4 , MgN_3 , MgN_2 , Mg_2N_3 , Mg_5N_7 , MgN) и богатые по магнию (Mg_5N_3 , Mg_4N_3 , Mg_5N_4). Даны рисунки найденных структур нитридов магния.

Испарение Mg

Пар над $\text{Mg}_{(т.ж)}$ состоит в основном из $\text{Mg}_{(г)}$. Давление пара Mg при комнатной температуре (298 К) составляет $4,15 \cdot 10^{-20}$ атм, в точке плавления (923 К) давление равно $3,54 \cdot 10^{-20}$ атм, а 1 атм достигает при 1384 К. Заметно Mg начинает испаряться при температурах выше 700 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т.К | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Mg}) \cdot 10^3$, атм | 0,0099 | 0,22 | 2,38 | 14,61 | 62,11 | 205,1 | 533,0 |
| $\Delta H_{s,г}^\circ$, кДж/моль | 144,4 | 143,5 | 142,5 | 132,6 | 131,3 | 129,9 | 128,6 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Mg}_{(г)}) = 145,8$ кДж/моль [27].

Скорость испарения магния при комнатной температуре составляет $52,546 \cdot 10^{-20}$, в точке плавления (923 К) становится равной $25,468 \cdot 10^{-3}$, а в точке кипения (1384 К) достигает $5,875$ г/(см²с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения магния для области температур 700-1300 К выражается зависимостью $\lg(W) = -7107/T + 6,07$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе магний-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем оценили $D_0(\text{MgN}) = 188-420$ кДж/моль.

Липски [45] отмечает, что $Mg_3N_{2(r)}$ разлагается при 733 К и давлении азота $1,6 \cdot 10^{-2}$ атм. Фихтер и др. [46] установили, что нитрид магния при низком давлении азота при 1773 К диссоциирует на $Mg_{(r)}$ и $N_{2(r)}$. Жуков [47] при температуре 1523 К не обнаружил диссоциацию $Mg_3N_{2(r)}$. Хагг [48] не обнаружил, что нитрид магния разлагается при 1258 К.

Лаффите и др. [49] статическим методом с помощью манометра исследовали равновесное давление азота при диссоциации $Mg_3N_{2(r)}$. Давление азота получилось равным $2,6 \cdot 10^{-3}$ атм при 943 К и $8,8 \cdot 10^{-2}$ атм при 1313 К (см. рис. 3).

Митчелл [50] расчетным путем показал, что равновесное давление диссоциации $Mg_3N_{2(r)}$ при температуре 1790 К становится 1 атм.

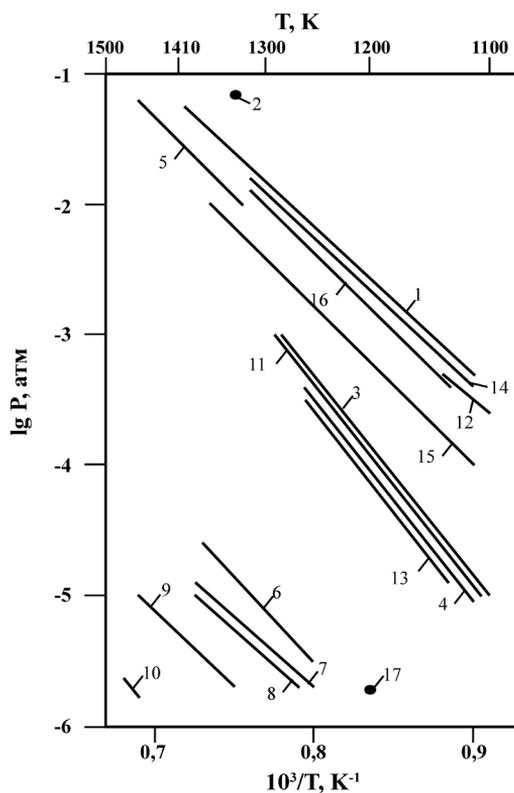


Рис. 3. Температурная зависимость давления пара над $Mg_3N_{2(r)}$:
 1. P (общ.) [54]; 2. P (общ.) [49]; 3. P (общ.), $\varnothing_{\text{эфф.з. отв.}} = 1$ мм [53];
 4. P (общ.), $\varnothing_{\text{эфф.з. отв.}} = 2$ мм [53]; 5. P (общ.), метод потока [52];
 6. P (общ.), метод Лангмюра, испарение в вакууме 10^{-8} атм [53];
 7. P (общ.), метод Лангмюра, испарение в аргоне $5 \cdot 10^{-7}$ атм [53];
 8. P (общ.), метод Лангмюра, испарение в азоте $5 \cdot 10^{-7}$ атм [53];
 9. P (общ.), метод Лангмюра, испарение в аргоне $7 \cdot 10^{-7}$ атм [53];
 10. P (общ.), метод Лангмюра, испарение в азоте $6,5 \cdot 10^{-7}$ атм [53];
 11. P (общ.), метод Кнудсена, 1961 г [51]; 12. P (общ.), расчет из термодимических данных [51];
 13. P (общ.), метод Кнудсена, разные площади истечения [52]; 14. P (общ.) [26];
 15. P (N_2) [26]; 16. P (Mg) [26]; 17. P (Mg) [224, 780].

Соулен и др. [52] исследовали испарение $Mg_3N_{2(r)}$ двумя методами: потока в области 1337-1506 К и Кнудсена в интервале температур 1118-1254 К. При исследовании методом потока, нитрид нагревался в фарфоровом тигле, а газом-носителем был чистый азот. Материалом эффузионных камер в методе Кнудсена служили камеры из оксида магния с разными площадями эффузионных отверстий. Экспериментальные результаты измерений по константе равновесия реакции 16 приведены в таблице 13. В этой же таблице приведено рассчитанное нами, по данным работы [52], общее давление пара над $Mg_3N_{2(r)}$, полученное методами Кнудсена и потока.

Таблица 13. Давление пара над нитридом магния [52]

Испарение Mg_3N_2 методом потока

| Т, К | Общая потеря веса, мг | Время испарения, мин. | -lg K | -lg P _{общ.} |
|------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 1337 | 44-64 | 60-66 | 6,41 | 1,85 |
| 1355 | 75-103 | 60-100 | 5,67 | 1,67 |
| 1403 | 114-225 | 38-68 | 4,22 | 1,31 |
| 1426 | 143-232 | 32-62 | 3,84 | 1,21 |
| 1452 | 155-180 | 30-42 | 3,52 | 1,13 |
| 1506 | 262-317 | 18-23 | 2,29 | 0,82 |

Испарение Mg_3N_2 методом Кнудсена

| Т, К | Общая потеря веса, мг | Время испарения, мин. | -lg K | -lg P _{общ.} |
|------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 1118 | 4,7 | 90 | 20,7 | 4,93 |
| 1158 | 8,8 | 60 | 15,8 | 4,2 |
| 1184 | 28,6 | 105 | 17,8 | 4,7 |
| 1203 | 38,6 | 60 | 13,2 | 3,55 |
| 1229 | 123,7 | 80 | 14,7 | 3,93 |
| 1248 | 85,9 | 60 | 13,7 | 3,68 |
| 1254 | 150,2 | 90 | 15,0 | 3,5 |

$S_{эффуз. отв.} \approx 10^2 \text{ см}^2$.

Состав пара над $Mg_3N_{2(r)}$ исследовался по спектрам поглощения. Нитрид магния Mg_3N_2 нагревали при 1200-1400 К в тигле из MgO в атмосфере азота или гелия и анализировали спектры поглощения. Найдено, что в паре над $Mg_3N_{2(r)}$ присутствует в основном $Mg_{(r)}$ и малое количество димеров $Mg_{2(r)}$. Было сделано заключение, что нитрид диссоциирует по реакции



Экспериментальные результаты таблицы 13 по давлению пара приведены на рис 3. В работе [52] показано, что экспериментальные результаты

по общему давлению пара над $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$, полученные методом потока, выше расчетных равновесных величин, а результаты по общему давлению пара над $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$, полученные методом Кнудсена, ниже. Завышение результатов по общему давлению пара в первом случае связано с присутствием кислорода в газе-носителе. Занижение результатов связано с малым коэффициентом испарения $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$. Это следует из таблицы 13 и рис. 3, где видно, что увеличение диаметра эффузионного отверстия приводит к понижению измеряемого давления пара при диссоциации $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$. По данным работы [52], в справочнике [27] найдены энтальпии образования $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$: с использованием метода Кнудсена $\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}) = -568 \pm 35$ кДж/моль. С использованием метода потока $\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}) = -442$ кДж/моль.

Хилденбранд и др. [51] торзионно-эффузионным методом изучили зависимость давления пара от площади эффузии и рассчитали точное давление пара и высший предел коэффициента испарения для нитрида магния. Их расчеты по экспериментальным данным (см. рис. 3) равновесного давления пара были ниже более в 10 раз, чем давление рассчитанное из термодимических данных. Для теплоты реакции 16 в работе [51] приводится величина $\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = 1018 \pm 2$ кДж/моль.

Бланк и Сирси [53] методом торзионно-эффузионным Кнудсена и методом Ленгмюра исследовали испарение нитрида магния ($\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$) в области 1000-1250 К. При исследовании использовали графитовые камеры Кнудсена с диаметрами истечения 1 и 2 мм. Использовали порошок нитрида магния чистотой 99,9%, в котором присутствовали металлические примеси менее 0,4%. Результаты измерений по общему давлению пара над $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$ в работе [53] представлены графически. Найдена температурная (по методу Кнудсена) зависимость константы равновесия реакции 16 из которой получена температурная зависимость общего давления пара над $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$ в виде $\lg P_{(\text{общ.})} = -15919/T \pm 9,29$. На рис. 3 приведены экспериментальные результаты, полученные методом Кнудсена, при диаметре истечения эффузионных камер 1 мм, прямая 3' и 2 мм прямая 3''. Видно, что с увеличением диаметра эффузионного отверстия измеряемое давление пара уменьшается, что связано с малым коэффициентом испарения нитрида магния. Средний коэффициент испарения, полученный из Кнудсеновского и Ленгмюровского испарения, при 1000 К получается равным $2 \cdot 10^{-2}$, а при 1250 К он равен $3 \cdot 10^{-3}$. Экспериментальные результаты испарения $\text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})}$ по методу Ленгмюра приведены на рис. 3. Испарение нитрида магния этим методом проводили в различных условиях: в вакууме (10^{-8} атм); в аргоне ($5 \cdot 10^{-7}$ атм); в азоте ($5 \cdot 10^{-7}$ атм); в аргоне ($7 \cdot 10^{-7}$ атм); в азоте ($6,5 \cdot 10^{-7}$ атм).

Показано, что незначительное увеличение остаточного давления газа азота от $5 \cdot 10^{-7}$ атм до $6,5 \cdot 10^{-7}$ атм или аргона от $5 \cdot 10^{-7}$ атм до $7 \cdot 10^{-7}$ атм приводит к резкому на один-три порядка уменьшению общего давления пара при диссоциации нитрида магния. Из рис. 3 видно, что понижение давления диссоциации нитрида магния происходит более резко с повышением остаточного давления азота, чем при аналогичном повышении остаточного давления аргона. Теплота реакции 16 по данным [53], полученная с помощью III закона, составила $\Delta H_{\text{r},298}^{\circ}(16) = 1013$ кДж/моль, что находится в согласии с подобной величиной, полученной в работе [51], но больше

величины оцененной по термохимическим расчетам для равновесных условий на 113 кДж/моль.

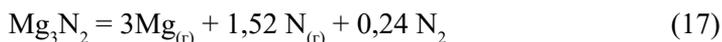
Койл и Сирси [54] методами Кнудсена (торзионно-эффузионный вариант) и масс-спектрометрии исследовали процесс испарения $Mg_3N_{2(r)}$. В области 1000-1450 К исследование испарения Mg_3N_2 проводилось из графитовых и никелевых эффузионных ячеек с различными диаметрами отверстий истечения от 0,1 до 0,25 мм. Исследуемые образцы содержали от 1 до 25% оксида магния. Масс-спектрометрически показано, что выше температур 1100 К пар над $Mg_3N_{2(r)}$ состоит из $N_{2(r)}$ и $Mg_{(r)}$. Попытка найти (методом масс-спектрометрии) молекулу $MgN_{(r)}$ на эффективной массе 38 не дала положительных результатов. Результаты по давлению пара над $Mg_3N_{2(r)}$, полученные торзионно-эффузионным методом, приведены в работе [54] графически. Показано, что давление над нитридом магния зависит от диаметра эффузионных отверстий, камер Кнудсена, количества нитрида в камере, наличия в $Mg_3N_{2(r)}$ оксида магния. Для получения равновесного давления над $Mg_3N_{2(r)}$ эффузионная камера с диаметром отверстий = 0,15 мм нагревалась до 1390 К, затем быстро охлаждалась до 1100 К и равновесие наступало через 27 минут. Такие эксперименты показали, что равновесное давление при 1100 К составляет $5,2 \cdot 10^{-4}$ атм. Если брать навеску испаряемого вещества 5 мг, то предел давления при 1100 К будет $2,1 \cdot 10^{-4}$ атм, а при 1180 К давление будет составлять $1,2 \cdot 10^{-3}$ атм. В результате многочисленных исследований по определению общего давления при диссоциации $Mg_3N_{2(r)}$ для реакции 16 в области 1100-1400 К в работе [54] получили температурную зависимость давления пара в виде (см. рис. 3) $\lg P_{(общ., атм)} = -11492/T + 7,07$.

Расчетные данные работы [26] по давлению пара при диссоциации Mg_3N_2 приведены в таблице 14 и на рис. 3.

Таблица 14. Расчетные результаты по давлению диссоциации Mg_3N_2 [26]

| Давление, атм | Т, К | |
|-------------------|-------|-------|
| | 1000 | 1376 |
| $-\lg P(Mg)$ | 4,64 | 1,49 |
| $-\lg P(N_2)$ | 5,12 | 1,97 |
| $-\lg P(N)$ | 24,09 | 15,69 |
| $-\lg P(MgN)$ | 12,84 | 7,39 |
| $-\lg P_{(общ.)}$ | 4,51 | 1,37 |
| Состав пара, (%) | | |
| Mg | 75 | 75 |
| N_2 | 25 | 25 |

Львов и др. [224, 279, 780, 786] со ссылкой на работу [53] заново теоретически исследовали механизм и кинетику разложения Mg_3N_2 до газообразных продуктов по реакции 17



Для температуры 1200 К рекомендованы давление пара магния, энтропия и энтальпия для реакции 17. Результаты приведены в таблице 15 и на рис. 3.

Таблица 15. Термодинамические и кинетические параметры при термическом разложении Mg_3N_2 до газообразных продуктов [224, 780]

| Т, К | Р(Mg), атм | ΔS_r , Дж/моль·Т | ΔH_r , кДж/моль | | |
|------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------|--------|
| | | | II закон | III закон | Теория |
| 1200 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | 130,1 | 238 | 296 | 335,8 |

Имеется три [51, 52, 54] экспериментальные работы по определению давления пара над Mg_3N_2 (см. рис. 3). Различие абсолютных величин в работах 51, 52, 54 по давлению над Mg_3N_2 вызвано в основном уменьшением коэффициента испарения в зависимости площади истечения эффузионных камер.

Система кальций-азот

В системе кальций-азот в конденсированном состоянии образуются Ca_2N , Ca_3N_2 , Ca_3N_4 , CaN_6 [26, 58, 216, 520, 773, 805, 1202, 1205, 1206, 1219, 1229, 1232, 1352], а также $Ca(N_3)_2$ [780]. Соединения Ca_2N и Ca_3N_2 плавятся при температурах соответственно 2473 К и 1468 К [62]. Энтальпия образования Ca_3N_2 составляет 432 кДж/моль [773].

Бразер и др. [103] получили азид кальция (CaN_3) с помощью лазерной спектроскопии при изучении реакции паров Ca с газообразным азидом водорода (HN_3).

Дуан и др. [476] расчетными методами получили ряд новых ароматических соединений с плоскими N_6 -циклами, в том числе соединение Ca_2N_6 . Дана структура данного соединения. Энтальпия образования Ca_2N_6 составила 420 кДж/моль, а барьер разложения Ca_2N_6 при отрыве N_6 составил около 33 кДж/моль.

Проведен прогноз сложных нитридов с ионным типом связей типа Ca_3MN (M = Bi, Sb, As) [497].

Бурко и др. [337], применив ряд теоретических методов, рассчитали структуру молекулы $Ca(N_3)_2$.

Шнайдер и др. [1234] при высоких давлениях и температурах синтезировали CaN_2 . Даны рисунки структур.

Пенг и др. [1228] при высоких давлениях, кроме ранее известных кристаллических структур CaN_2 , Ca_2N , Ca_3N_2 в системе Ca-N, нашли стехиометрические фазы CaN , Ca_2N_3 , CaN_3 , CaN_4 , CaN_5 .

Испарение Ca

Пар над $Ca_{(т, ж)}$ состоит в основном из $Ca_{(г)}$. Давление пара Ca при комнатной температуре (298 К) составляет $5,8 \cdot 10^{-26}$ атм, в точке плавления (1115 К) – $2,03 \cdot 10^{-3}$ атм, а 1 атм достигается при 1764 К. Заметно Ca начинает испаряться при температурах выше 900 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $P(\text{Ca}) \cdot 10^3$, атм | 0,026 | 0,252 | 1,59 | 6,79 | 22,81 | 63,31 | 155,10 |
| $\Delta H_{s,r}^\circ$, кДж/моль | 170,9 | 169,2 | 167,1 | 157,4 | 156,3 | 155,3 | 154,3 |

Примечание $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Ca}_{(r)}) = 177,2$ кДж/моль [27].

Скорость испарения кальция при комнатной температуре составляет $94,315 \cdot 10^{-26}$, в точке плавления (1115 К) становится равной $19,335 \cdot 10^{-3}$, а в точке кипения (1764 К) достигает $6,683$ г/(см²с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения кальция для области температур 900-1500 К выражается зависимостью $\lg(W) = -10571/T + 8,13$.

Диссоциация нитридов в системе кальций-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем оценили $D_0(\text{CaN}) = 217-385$ кДж/моль.

Краус и Хурд [56] впервые статическим методом изучали диссоциацию $\text{Ca}_3\text{N}_{2(r)}$ в области 1220-1320 К. Измерение давления диссоциации проводилось с помощью вакуумного манометра. Экспериментальные результаты приведены в таблице 16 и на рис. 4.

Таблица 16. Давление пара над $\text{Ca}_3\text{N}_{2(r)}$ [56]

| Т, К | P , см/Hg·10 ⁴ | Т, К | P , см/Hg·10 ⁴ |
|------|-----------------------------|------|-----------------------------|
| 1238 | 0,9 | 1222 | 0,8 |
| 1289 | 2,4 | 1258 | 1,4 |
| 1272 | 1,8 | 1280 | 1,7 |
| 1293 | 2,5 | 1293 | 2,4 |
| 1302 | 3,2 | 1303 | 3,1 |
| 1313 | 4,1 | 1315 | 4,1 |
| 1315 | 4,0 | 1315 | 3,9 |
| 1313 | 3,9 | 1310 | 3,1 |
| 1299 | 2,5 | 1277 | 1,5 |
| 1280 | 2,0 | 1251 | 1,1 |

Давление диссоциации в виде уравнения зависимости от температуры по данным таблицы 16 получается как $\lg P(\text{см/Hg}) = -24360/T + 15,166$ или $\lg P(\text{атм}) = -24360/T + 13,286$. Полученные результаты в работе [56] по давлению диссоциации $\text{Ca}_3\text{N}_{2(r)}$ более чем на порядок меньше подобных данных полученных в работе [57] методом Лангмюра.

Блэир и Мунир [57] методами Кнудсена в области температур 994-1383 К и Лангмюра исследовали давление диссоциации $\text{Ca}_3\text{N}_{2(r)}$. Исследования испарения образцов нитрида кальция проводились из шести графитовых и стальных эффузионных камер с различными диаметрами эффузионных отверстий. Исходный порошок и препарат, остававшийся после испарения 30% исходного веса, исследовался рентгенографически. Показано, что твердая фаза состояла только из нитрида кальция, т.е. подтверждено, что происходит конгруэнтное испарение по реакции:



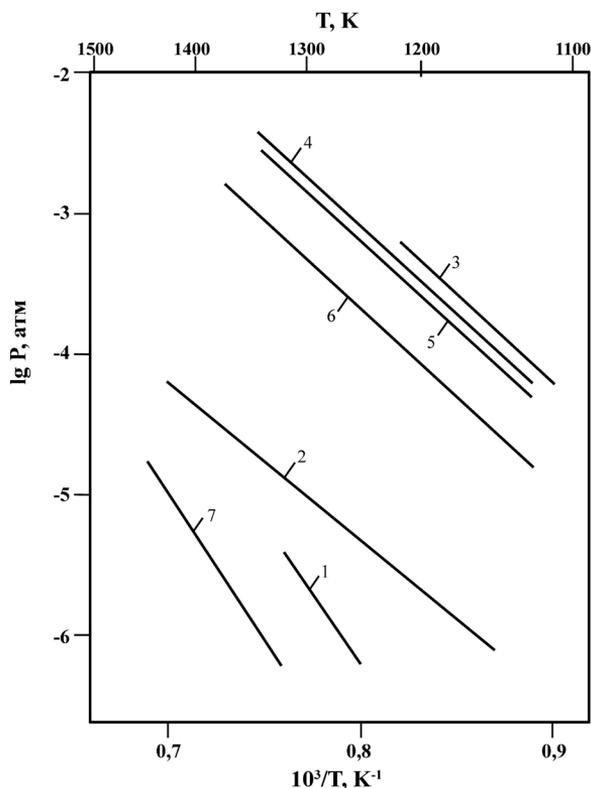


Рис. 4. Температурная зависимость давления пара над $\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{т})}$:
 1. $P(\text{N}_2)$, статический метод [56]; 2. P (общ.), метод Лангмюра [57];
 3. P (общ.), метод Кнудсена [57]; 4. P (общ.) [26]; 5. $P(\text{Ca})$ [26]; 6. $P(\text{N}_2)$ [26];
 7. $P(\text{N}_2)$, расчет [34].

В таблице 17 приведены результаты измерений давления пара, полученные торзионно-эффузионным методом. Применялись камеры с различным отношением λ/d , где λ – длина свободного пробега молекул, d – диаметр эффузионного отверстия камер Кнудсена. Авторы работы [57] полагают, что при использовании камер Кнудсена с $\lambda/d \geq 1,0$ экспериментальные результаты по давлению пара над Ca_3N_2 близки к величинам, полученным расчетным путем по термохимическим данным (ячейки 5, 6). Если отношение $\lambda/d < 1,0$ (ячейки 1, 2, 3, 4), то давление пара получается выше равновесных. Используя экспериментальные данные при условиях эксперимента, когда $\lambda/d \geq 1,0$ в работе [57], для реакции 18 для области 994–1190 К получена температурная зависимость константы равновесия в виде: $\lg K_p = -45080/T + 23,059$. Энтальпия реакции 18 (ΔH_{298}°), полученная с помощью II и III законов термодинамики, составила 908 ± 40 и 953 кДж/моль соответственно. Общее давление над $\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ получено из экспериментов с $\lambda/d \geq 1,0$. Описывается зависимость в виде (рис. 4) $\lg P_{\text{общ.}} (\text{атм}) = -11270/T + 6,009$. Результаты экспериментов по давлению пара над $\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ при испарении по методу Лангмюра приведены в таблице 18. В экспериментах использовались

образцы диаметром 3,175 мм и 9,525 мм. Для константы равновесия реакции 18 в области 1152-1479 К, получена температурная зависимость в виде $\lg K_p = -44320/T + 13,135$. Из этого уравнения с помощью II закона термодинамики в работе [57] получена энтальпия реакции 18 $\Delta H_{298}^\circ(18) = 917 \pm 50$ кДж/моль. Из таблицы 18 с помощью III закона термодинамики для реакции 18 найдена $\Delta H_{298}^\circ(18) = 1151$ кДж/моль.

Для температурной зависимости давления пара над Ca_3N_2 таблицы 18 в интервале 1152-1479 К найдено уравнение в виде (см. рис. 4) $\lg P_{\text{общ.}}(\text{атм}) = -11080/T + 3,528$. Из рис. 4 видно, что давление пара, полученное методом Кнудсена, на два-три порядка выше, чем следует из Лангмюровских опытов. Коэффициент испарения $\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{т})}$, рассчитанный в работе [57], привел к значению $5,12 \cdot 10^{-3}$ при 1000 К и $4,79 \cdot 10^{-3}$ при 1200 К.

Таблица 17. Давление пара и теплота сублимации нитрида кальция [57] (Метод Кнудсена)

| Т, К | P·10 ³ , атм | λ/d | Т, К | P·10 ³ , атм | λ/d |
|-----------------|-------------------------|------|-----------------|-------------------------|-------|
| Ячейка 1 | | | Ячейка 2 | | |
| 1190 | 0,290 | 2,01 | 1135 | 0,136 | 2,09 |
| 1226 | 1,28 | 0,47 | 1174 | 0,492 | 0,68 |
| 1248 | 1,35 | 0,45 | 1183 | 0,697 | 0,48 |
| 1269 | 1,99 | 0,31 | 1192 | 0,857 | 0,40 |
| 1275 | 2,19 | 0,27 | 1216 | 0,955 | 0,42 |
| 1308 | 3,87 | 0,17 | 1218 | 1,18 | 0,38 |
| 1314 | 4,12 | 0,16 | 1241 | 1,57 | 0,31 |
| 1358 | 9,40 | 0,07 | 1272 | 2,55 | 0,14 |
| 1383 | 1,41 | 0,05 | 1327 | 6,94 | 0,005 |
| Ячейка 3 | | | Ячейка 4 | | |
| 1121 | 0,142 | 1,95 | 994 | 0,807 | 169 |
| 1153 | 0,181 | 1,57 | 1008 | 0,294 | 46 |
| 1176 | 0,290 | 1,0 | 1044 | 1,86 | 7,5 |
| 1186 | 0,358 | 0,85 | 1059 | 2,66 | 5,3 |
| 1230 | 0,793 | 0,38 | 1073 | 3,11 | 4,8 |
| 1274 | 1,56 | 0,20 | 1092 | 5,07 | 2,9 |
| | | | 1213 | 5,42 | 7,5 |
| Ячейка 5 | | | Ячейка 6 | | |
| 1001 | 0,601 | 21,1 | 999 | 1,05 | 12,0 |
| 1004 | 0,712 | 17,5 | 1023 | 1,96 | 6,0 |
| 1027 | 1,03 | 12,6 | 1029 | 2,01 | 6,0 |
| 1037 | 0,743 | 17,5 | 1055 | 3,21 | 3,8 |
| 1042 | 0,849 | 15,6 | 1079 | 5,11 | 2,5 |
| 1084 | 1,65 | 8,1 | 1090 | 5,53 | 2,3 |
| 1063 | 2,05 | 6,5 | 1118 | 9,04 | 1,4 |
| 1108 | 5,15 | 2,7 | 1138 | 1,17 | 1,2 |

Таблица 18. Давление пара нитрида кальция (метод Лангмюра) [57]

| Т, К | P·10 ⁶ , атм | Т, К | P·10 ⁵ , атм |
|--------------------------------|-------------------------|------|-------------------------|
| Образец А. Ø = 3,175 мм | | | |
| 1168 | 1,77 | 1324 | 1,72 |
| 1186 | 1,97 | 1344 | 1,90 |
| 1208 | 2,43 | 1353 | 2,88 |
| 1229 | 3,64 | 1373 | 3,44 |
| 1246 | 4,82 | 1407 | 5,00 |
| 1271 | 7,70 | 1442 | 7,08 |
| 1298 | 0,120 | 1458 | 6,80 |
| 1310 | 0,144 | 1479 | 1,28 |
| Образец В. Ø = 9,525 мм | | | |
| 1152 | 0,650 | 1259 | 0,416 |
| 1180 | 1,05 | 1260 | 0,506 |
| 1196 | 1,52 | 1269 | 0,634 |
| 1208 | 2,16 | 1288 | 0,749 |
| 1232 | 3,08 | 1289 | 0,960 |
| 1234 | 4,21 | 1298 | 1,08 |
| 1244 | 4,11 | 1308 | 0,72 |
| 1248 | 3,34 | 1339 | 1,25 |
| 1253 | 4,80 | 1349 | 1,65 |
| 1258 | 5,45 | 1370 | 2,37 |

Расчетные данные по давлению азота при диссоциации Ca_3N_2 , приведенные в работе [34] (рис. 4), значительно занижены.

Расчетные данные работы [26] по давлению пара при диссоциации Ca_3N_2 приведены в таблице 19 и на рис. 4.

Таблица 19. Расчетные результаты по давлению пара при диссоциации Ca_3N_2 [26]

| Давление (атм) | Температура | |
|------------------------|-------------|-------|
| | 1115 | 1468 |
| -lgP(Ca) | 4,29 | 1,66 |
| -lgP(N ₂) | 4,77 | 2,14 |
| -lgP(N) | 21,34 | 14,64 |
| -lgP(общ.) | 4,17 | 1,54 |
| Состав пара (%) | | |
| Ca | 75 | 75 |
| N ₂ | 25 | 25 |

Львов и др. [780] в таблице 20 приводит коэффициент испарения $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$, разлагающийся до газообразных и твердых продуктов.

Таблица 20. Параметры разложения $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ [780]

| Реагент | Т, К | Первичные продукты | P [*] _{равн.} , атм Первонач. продукты | Равновесные продукты | P _{равн.} , атм Конечные продукты | α _v Коэфф. испарения |
|---------------------------|------|--|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ | 350 | $\text{Ca}_{(г)}\downarrow + 0,5\text{N} + 2,75\text{N}_2$ | 1,5E-03 | $\text{Ca}_{(г)}\cdot 3\text{N}_2$ | 5,8E + 09 | 3E-13 |

*P и P – равновесное давление для первичных и конечных продуктов соответственно.

Термодинамические функции для $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ составили $\Delta H_{f,298}^\circ = 46,0$ кДж/моль; $S_{298}^\circ = 145,3$ Дж·моль/град.

Имеется единственная надежная экспериментальная работа [57] по определению давления пара над $\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{т})}$, выполненная методами Кнудсена и Лангмюра (см. рис. 4).

Система стронций-азот

В системе стронций-азот в конденсированном состоянии образуются нитриды Sr_2N , Sr_3N_2 , Sr_3N_4 , $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$. Sr_3N_2 плавится при 1300 К; $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ взрывается при нагреве до 442 К [58, 717, 1229, 1352].

Бразер и др. [103] получили азид стронция (SrN_3) с помощью лазерной спектроскопии при изучении реакции паров Sr с газообразным азидом водорода (HN_3). В работе [497] проведен прогноз на возможность существования нитридов типа Sr_3MN (M = Bi, Sb, As).

Испарение Sr

Пар над $\text{Sr}_{(\text{т,ж})}$ состоит в основном из $\text{Sr}_{(\text{г})}$. Давление пара Sr при комнатной температуре (298 К) составляет $3,68 \cdot 10^{-23}$ атм, в точке плавления (1041 К) оно равно $3,48 \cdot 10^{-3}$ атм, а в 1 атм достигается при 1658 К. Заметно Sr начинает испаряться при температуре выше 800 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т.К | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $P(\text{Sr}) \cdot 10^3$, атм | 0,012 | 0,156 | 1,21 | 5,96 | 21,71 | 63,91 | 160,00 |
| $\Delta H_{s,г}^\circ$, кДж/моль | 155,9 | 153,7 | 152,1 | 142,2 | 140,7 | 139,2 | 133,7 |

Примечание $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Sr}_{(\text{г})}) = 160,7$ кДж/моль [27].

Скорость испарения стронция при комнатной температуре составляет $88,3478 \cdot 10^{-23}$, в точке плавления (1041 К) становится равной $44,766 \cdot 10^{-3}$, а в точке кипения (1658 К) достигает $10,193$ г/(см²с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения стронция для области температур 800-1400 К выражается зависимостью $\lg(W) = -7608/T + 5,76$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе стронций-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем оценили $D_0(\text{SrN}) = 220-360$ кДж/моль. Экспериментальные результаты по испарению нитридов стронция в литературе отсутствуют.

Дэшман [34], основываясь на величинах энергии Гиббса образования $\text{Sr}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ в виде (ΔG , кДж/моль) $\Delta G^\circ = -382052 + 212,8 T$, приводит зависимость давления диссоциации $\text{Sr}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ в виде уравнения $\lg P(\text{N}_2)$ (атм) = $-19978/T + 11,13$ (см. рис. 5).

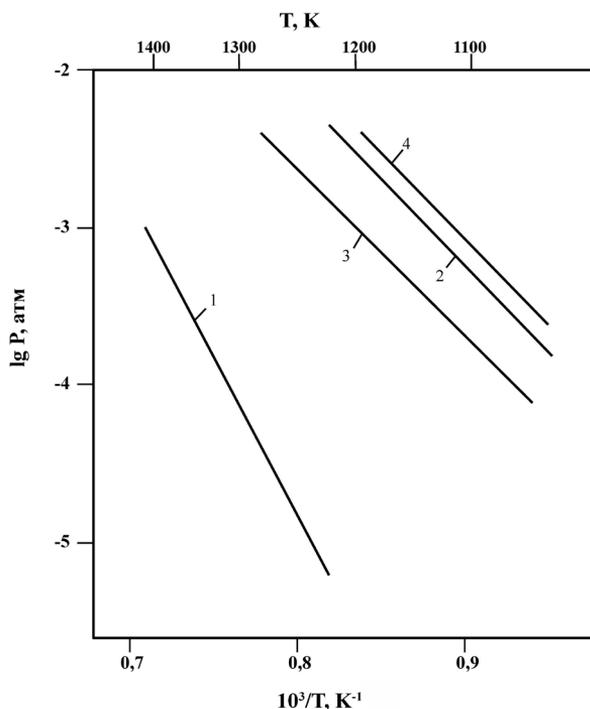


Рис. 5. Температурная зависимость давления пара над $\text{Sr}_3\text{N}_{2(\text{т})}$:
 1. $P(\text{N}_2)$, расчет [34]; 2. $P(\text{Sr})$, расчет [26]; 3. $P(\text{N}_2)$, расчет [26]; 4. $P(\text{общ.})$, расчет [26].

Ария и др. [59] исследовали процесс разложения нитрида стронция (Sr_3N_2) в вакууме. Было показано, что нитрид $\text{Sr}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ в области температуры 720-770 К при вакууме $1,32 \cdot 10^{-6}$ атм теряет азот с образованием продуктов диссоциации состава Sr_2N . Это разложение происходит в течение 2 часов. Дальнейшее длительное нагревание (вплоть до нескольких суток) не ведет к диссоциации Sr_2N . Это подтверждено рентгенографически. Количественных результатов по давлению пара над $\text{Sr}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ в работе [59] не приводится.

Расчетные данные работы [26] по давлению пара при диссоциации Sr_3N_2 приведены в таблице 21 и на рис. 5.

Таблица 21. Расчетные результаты по давлению пара при диссоциации Sr_3N_2 [26]

| Давление (атм) | Температура (Т, К) | | |
|-----------------------|--------------------|-------|-------|
| | 1041 | 1300 | 1650 |
| $-\lg P(\text{Sr})$ | 3,85 | 1,75 | 0,09 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 4,33 | 2,22 | 0,56 |
| $-\lg P(\text{N})$ | 22,71 | 16,88 | 11,98 |
| $-\lg P(\text{общ.})$ | 3,73 | 1,62 | -0,04 |
| Состав пара, % | | | |
| Sr | 75 | 75 | 75 |
| N_2 | 25 | 25 | 25 |

В литературе отсутствуют экспериментальные результаты по определению абсолютных величин по давлению пара над Sr_3N_2 , кроме оценочных величин по разложению нитрида стронция в работе [59].

Система барий-азот

В системе барий-азот в конденсированном состоянии образуются нитриды: Ba_2N , Ba_3N_2 , BaN_2 , $Ba(N_3)_2$, Ba_3N_4 , Ba_3N [58, 59, 60, 62, 543, 672, 1229, 1352].

В работе [497] сделан прогноз на существование более 80 новых соединений нитридов, в том числе Ba_3MN ($M = Bi, Sb, As$).

Важенин и др. [707] получили стехиометрический пернитрид бария BaN_2 из элементов Ba и N_2 при давлении 5000 атм в автоклаве при температуре 920 К.

Термодинамические функции для азиды бария приведены в работе [780]: $\Delta H_{f,298}^\circ(Ba(N_3)_{2(r)}) = -22,2$ кДж/моль, $S_{298}^\circ(Ba(N_3)_{2(r)}) = 165,2$ Дж/моль·град.

Стейнбренер и др. [672] получили новый субнитрид Ba_3N с помощью реакции Ba и N_2 при стехиометрии 6:1 при 670 К. Гомогенизировали продукт при 570 К.

Шнайдер и др. [1234] при высоких давлениях и температурах синтезировали нитрид бария (BaN_2). Даны рисунки структур нитрида.

Испарение Ba

Пар над $Ba_{(т,ж)}$ состоит в основном из $Ba_{(r)}$. Давление пара Ba при комнатной температуре (298 К) составляет $1,84 \cdot 10^{-26}$ атм, в точке плавления (1000 К) оно равно $6,96 \cdot 10^{-5}$ атм, а в 1 атм достигается при 2122 К. Заметно Ba начинает испаряться при температуре выше 900 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(Ba) \cdot 10^3$, атм | 0,07 | 0,389 | 1,61 | 5,19 | 14,1 | 33,91 | 70,0 |
| $\Delta H_{s,r}^\circ$, кДж/моль | 164,9 | 155,9 | 153,9 | 147,3 | 142,1 | 140,3 | 138,7 |

Примечание $\Delta H_{s,0}^\circ(Ba_{(r)}) = 179,5$ кДж/моль [27].

Скорость испарения бария при комнатной температуре составляет $55,384 \cdot 10^{-26}$, в точке плавления (1000 К) становится равной $114,03 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (2122 К) достигает $11,280$ г/(см²с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения бария для области температур 1000-1600 К выражается зависимостью $\lg(W) = -7781/T + 4,82$.

Диссоциация нитридов в системе барий-азот

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным путем оценили $D_o(BaN) = 238-370$ кДж/моль.

Впервые Ментрел [55] показал, что $Ba_3N_{2(r)}$ начинает диссоциировать при температуре выше 1300 К.

Дэшман [34] расчетным методом получил давление азота при диссоциации $\text{Ba}_3\text{N}_{2(g)}$, которое получилось в виде зависимости $\lg P(\text{N}_2) = -18848/T + 12,55$ для области 1000-1300 К (см. рис. 6).

Ария и др. [59] исследовали процесс разложения $\text{Ba}_3\text{N}_{2(g)}$ в вакууме. Было показано, что нитрид бария $\text{Ba}_3\text{N}_{2(g)}$ в области температур 720-770 К при вакууме 10^3 мм рт. ст. теряет азот с образованием нитрида Ba_2N . Это разложение совершается в продолжении до двух часов. Дальнейшее длительное нагревание (вплоть до нескольких суток) при 770 К не ведет к диссоциации Ba_2N . Это подтверждено рентгенографически. Оценено давление азота при диссоциации $\text{Ba}_3\text{N}_{2(g)}$, которое при 770 К составляло 10^{-9} – 10^{-7} мм рт. ст.

Ария и др. [60, 543] изучили процесс разложения пернитрида бария $\text{BaN}_{2(g)}$ в температурном интервале 668-780 К. При исследовании использовался тензиметрический метод и специально собранная установка с нагреваемой бомбой высокого давления до 320 атм объемом около 16 мл.

Анализ показал, что $\text{BaN}_{2(g)}$ разлагается по реакции 19:

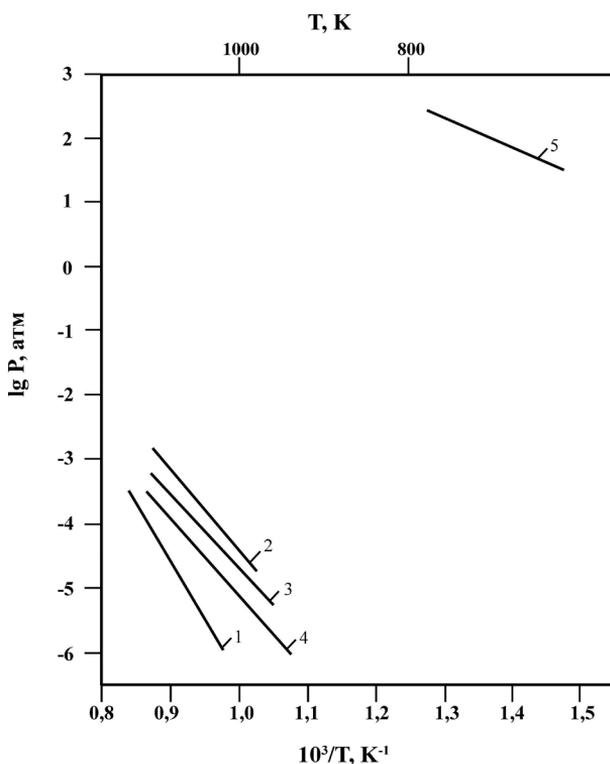
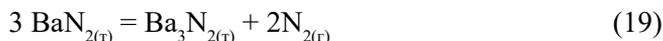


Рис. 6. Температурная зависимость давления пара над $\text{Ba}_3\text{N}_{2(g)}$:
 1. $P(\text{N}_2)$, расчет [34]; 2. P (общ.), расчет [26]; 3. $P(\text{Ba})$, расчет [26];
 4. $P(\text{N}_2)$, расчет [26]; 5. $P(\text{N}_2)$ над BaN_2 , (манометрический) [60].

В таблице 22 приведены результаты измерений равновесного давления диссоциации $\text{BaN}_{2(\text{т})}$ (рис. 6).

Таблица 22. Давление диссоциации $\text{BaN}_{2(\text{т})}$ [60]

| Т, К | $P(\text{N}_2)$ (атм) | Т, К | $P(\text{N}_2)$ (атм) |
|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 668,5 | 35,6 | 739 | 140,2 |
| 680 | 46,4 | 749 | 169,2 |
| 691,5 | 59,9 | 757,5 | 209,4 |
| 702,5 | 75,7 | 769,5 | 254,2 |
| 715 | 93,7 | 780 | 295,3 |
| 727 | 115,4 | | |

Оцененная энтальпия и энтропия реакции (19) при 724 К составили соответственно 159,3 кДж/моль и 297,2 Дж/моль·град. На основании тензиметрических измерений в работе [60] найдена энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{BaN}_{2(\text{т})}) = -182,3$ кДж/моль.

По оценке Маргрейва и др. [30] для гипотетической газообразной молекулы $\text{BaN}_{(\text{т})}$ энергия атомизации составила 238-370 кДж/моль.

Расчетные данные работы [26] по давлению пара при диссоциации $\text{Ba}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ приведены в таблице 23 и на рис. 6.

Таблица 23. Расчетные результаты по давлению пара при диссоциации $\text{Ba}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ [26]

| Давление (атм) | Температура (Т, К) | |
|-----------------------|--------------------|------|
| | 1000 | 1171 |
| -lgP(Ba) | 4,62 | 3,01 |
| -lgP(N ₂) | 5,09 | 3,48 |
| -lgP(общ.) | 4,49 | 2,88 |
| Состав пара % | | |
| Ba | 75 | 75 |
| N ₂ | 25 | 25 |

Экспериментальные результаты по определению давления диссоциации $\text{Ba}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ в литературе отсутствуют.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов бериллия, магния, кальция, стронция и бария

В таблице 24 приведены сравнительные результаты по давлению пара $\text{Me}_{(\text{т})}$ и $\text{N}_{2(\text{т})}$ при диссоциации нитридов щелочно-земельных металлов. Расчет произведен нами для сравнения при одной температуре 1400 К. Из таблицы 24 видно, что самым термически прочным соединением является нитрид бериллия.

Таблица 24. Диссоциация нитридов Be, Mg, Ca, Sr, Ba [25]

| Нитрид | Т, К | Состав пара | Т = 1400 К | |
|--------------------------------|-----------|---|-----------------------|---------------------------|
| | | | P (Me) (атм) | P (N ₂) (атм) |
| Be ₃ N ₂ | 1400-1960 | Be _(г) , N _{2(г)} | 1,6·10 ⁻⁷ | 6,4·10 ⁻⁸ |
| Mg ₃ N ₂ | 1100-1500 | Mg _(г) , N _{2(г)} | 3,95·10 ⁻² | 1,75·10 ⁻² |
| Ca ₃ N ₂ | 1000-1500 | Ca _(г) , N _{2(г)} | 5,16·10 ⁻² | 1,25·10 ⁻² |
| Sr ₃ N ₂ | 700-800 | Sr _(г) , N _{2(г)} | 1,58·10 ⁻¹ | 5,0·10 ⁻² |
| Ba ₃ N ₂ | 1000-1300 | Ba _(г) , N _{2(г)} | 5,16·10 ⁻² | 1,25·10 ⁻² |
| BaN ₂ | 660-780 | (Ba ₃ N _{2(г)}), N _{2(г)} | - | - |

Глава 4. Давление и состав пара над нитридами бора, алюминия, галлия, индия и таллия

Система бор-азот

В системе бор-азот в конденсированном состоянии установлено соединение $\text{BN}_{(т)}$ с температурой плавления $3240 \pm 200 \text{ К}$ [58, 27, 99, 484, 500, 526, 579, 673, 834, 867]. Сообщается о существовании $\text{B}_3\text{N}_{(т)}$, об азиде $\text{B}(\text{N}_3)_2$ [58] и содалите $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ [801].

Испарение В

Пар над $\text{B}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{B}_{(т)}$; молекул $\text{B}_{2(т)}$ при 2000 К содержится не более $10^{-3}\%$. Давление пара В при комнатной температуре (298К) составляет $5 \cdot 10^{-92}$ атм, в точке плавления (2348 К) давление равно $1,37 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигает при 4180 К. Заметно бор начинает испаряться при температуре выше 2300 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже (рис. 7).

| Т, К | 2300 | 2400 | 2500 | 2600 | 2700 | 2800 | 2900 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P(\text{В}) \cdot 10^4$, атм | 0,074 | 0,24 | 0,66 | 4,18 | 3,96 | 8,81 | 18,45 |
| $\Delta H_{s,г}^\circ$, кДж/моль | 505,11 | 504,10 | 502,97 | 501,97 | 500,88 | 499,84 | 497,42 |

Примечание $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{B}_{(т)}) = 559,45$ кДж/моль [27].

Скорость испарения бора при комнатной температуре составляет $42,225 \cdot 10^{-92}$, в точке плавления (2348 К) становится равной $4,122 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (4180 К) достигает $2,225 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения бора для области температур 2300-2900 К выражается зависимостью $\lg(W) = -26324/T + 6,77$.

Диссоциация и сублимация нитридов в системе бор-азот

Сладе и др. [72] впервые статистическим методом попытался измерить равновесное давление азота при взаимодействии бора с азотом в области 1100-1240 К. Определенное количество бора нагревали при заданной температуре и вводили азот в камеру и после выдержки измеряли его остаточное, например при 1240 К, давление азота за 6 часов выдержки снижалось с $3,3 \cdot 10^{-2}$ атм (25 мм рт. ст.) до $1,3 \cdot 10^{-2}$ атм (10 мм рт. ст.). Равновесное давление пара азота над $\text{BN}_{(т)}$ при температуре 1222 К составило около $1,3 \cdot 10^{-2}$ атм (10 мм рт. ст.). Эти результаты по давлению пара почти на 5 порядков выше равновесных.

Лоренц и др. [81] в области температур 1968-2318 К статическим методом измеряли давление диссоциации $\text{BN}_{(т)}$. Полагалось, что $\text{BN}_{(т)}$ при нагревании диссоциирует по схеме



Результаты приведены в таблице 25 и на рис. 7.

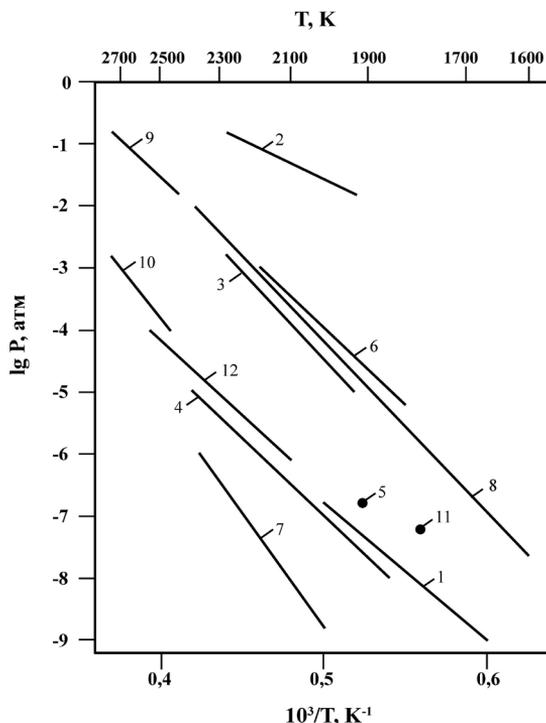


Рис. 7. Температурная зависимость давления пара над нитридами бора:

1. $P(\text{N}_2)$ над BN [76]; 2. $P(\text{N}_2)$ над BN [81]; 3. $P(\text{N}_2)$ над BN [77]; 4. $P(\text{N}_2)$ над BN [78];
5. $P(\text{N}_2)$ над BN , расчет [74]; 6. $P(\text{N}_2)$ над $(\text{BN} + \text{B})$, расчет [26];
7. $P(\text{BN})$ над $(\text{BN} + \text{B})$, расчет [26]; 8. $P(\text{N}_2)$ над BN [61]; 9. $P(\text{N}_2)$ над BN [61];
10. $P(\text{BN})$ над BN [61]; 11. P (общ.) над BN [780]; 12. $P^0(\text{B})$ над B [27].

Таблица 25. Давление азота при диссоциации $\text{BN}_{(г)}$ [81]

| T, К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^2$, атм | T, К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^2$, атм |
|------|----------------------------------|------|----------------------------------|
| 1968 | 3,03 | 2163 | 8,82 |
| 2018 | 3,42 | 2158 | 9,21 |
| 2013 | 3,55 | 2203 | 10,39 |
| 2073 | 4,08 | 2243 | 12,76 |
| 2093 | 5,66 | 2318 | 20,79 |

Энтальпия реакции (1) составила $\Delta H_{298}^\circ = 423 \pm 15$ кДж/моль N_2 или 210 ± 10 кДж/моль BN . Полученное давление азота при диссоциации $\text{BN}_{(г)}$ почти на два порядка выше равновесного (рис. 7).

Впервые Маргрэйв и др. [30] расчетным методом оценили энергию диссоциации газообразной молекулы $\text{BN}_{(г)}$, которая получилась равной

$D(\text{BN}) = 388,7 - 848,5$ кДж/моль. По данным справочника [27], $D_0(\text{BN}) = 543,4 \pm 100,3$ кДж/моль $\Delta H_{f,0}^\circ(\text{BN}_{(г)}) = 489,0 \pm 100,3$ кДж/моль.

По оценке в работе [99] приводится величина $D(\text{BN}) = 1286$ кДж/моль, что в два раза выше справочных данных [27].

Впервые Шиссель и др. [75] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием высокотемпературных камер Кнудсена исследовали испарение BN (область рабочих температур не указана). В масс-спектре парогазовой фазы ионов BN^+ не обнаружено. Для теплоты образования $\text{BN}_{(г)}$ найдена $\Delta H_{f,298}^\circ = -250,8$ кДж/моль. Для теплоты сублимации бора получена величина $539,2 \pm 20,9$ кДж/моль.

Фесенко [61, 539] расчетным путем получил сведения о температурной зависимости давления диссоциации и сублимации нитрида бора в области 1500-3000 К. Давление азота при диссоциации BN по реакции:



приведено в таблицах 26, 27, 28 и на рис. 7.

Таблица 26. Давление азота при диссоциации $\text{BN}_{(г)}$ [61, 539]

| Т, К | $P(\text{N}_2)$, атм [61] | $P(\text{N}_2)$, атм [539] |
|------|----------------------------|-----------------------------|
| 1500 | $2,62 \cdot 10^{-9}$ | - |
| 1600 | $2,66 \cdot 10^{-8}$ | - |
| 1700 | $1,06 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ |
| 1800 | $2,44 \cdot 10^{-6}$ | - |
| 1900 | $1,48 \cdot 10^{-5}$ | $1,48 \cdot 10^{-7}$ |
| 2000 | $6,17 \cdot 10^{-4}$ | - |
| 2100 | $3,11 \cdot 10^{-3}$ | $3,11 \cdot 10^{-6}$ |
| 2200 | $1,16 \cdot 10^{-3}$ | - |
| 2300 | $3,76 \cdot 10^{-3}$ | - |

Давление азота реакции диссоциации нитрида бора в интервале 2500-3000 К приведено в таблице 27 и на рис. 7.

Таблица 27. Давление азота при реакции $\text{BN}_{(г)} = \text{B}_{(г)} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(г)}$ [61, 539]

| Т, К | $P(\text{N}_2)$, атм [61] | $P(\text{N}_2)$, атм [539] | $P(\text{B})$, атм [539] |
|------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 2500 | $2,80 \cdot 10^{-2}$ | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 2600 | $6,25 \cdot 10^{-2}$ | - | - |
| 2700 | $1,34 \cdot 10^{-1}$ | $1,34 \cdot 10^{-3}$ | $6,7 \cdot 10^{-4}$ |
| 2800 | $2,67 \cdot 10^{-1}$ | - | - |
| 2900 | $5,12 \cdot 10^{-1}$ | $2,67 \cdot 10^{-3}$ | $1,34 \cdot 10^{-3}$ |
| 3000 | 1 | - | - |

Для реакции сублимации



в области температур 2500-3000 К полученные результаты по давлению пара молекул $\text{BN}_{(г)}$ приведены в таблице 28 и на рис. 7.

Таблица 28. Давление сублимации $\text{BN}_{(т)}$ [61]

| Т, К | $P(\text{BN}) \cdot 10^4$, атм | Т, К | $P(\text{BN}) \cdot 10^3$, атм |
|------|---------------------------------|------|---------------------------------|
| 2500 | 1,14 | 2800 | 3,15 |
| 2600 | 4,25 | 2900 | 9,12 |
| 2700 | 12,11 | 3000 | 21,1 |

Результаты работ одних и тех же авторов [61] (рис. 7) и [539] по давлению азота при диссоциации $\text{BN}_{(т)}$ по непонятным причинам отличаются на два-три порядка.

Дрегер и др. [76] методом Лангмюра с использованием микровесов, помещенных в вакуумную камеру, в области температур 1420–2030 К исследовали испарение $\text{BN}_{(т)}$. Исследуемые образцы имели чистоту 99%, с примесью оксида бора, которая удалялась при предварительном нагревании образцов. Показано, что при быстром нагреве выше 2500 К в вакууме в паре присутствовали только молекулы $\text{N}_{2(г)}$ и заметного твердого осадка на детекторе не обнаружено. Это подтверждает отсутствие в паровой фазе молекулы $\text{BN}_{(г)}$. Принималось, что до температур 2030 К происходит диссоциация $\text{BN}_{(т)}$ по реакции



Экспериментальные результаты по испарению $\text{BN}_{(т)}$ приведены в таблице 29 и на рис. 7. Полученные данные по давлению азота при диссоциации $\text{BN}_{(т)}$ ниже равновесных. В работе [76] полагали, что коэффициент испарения $\text{BN}_{(т)}$ равен единице. Если учесть, что коэффициент испарения при диссоциации $\text{BN}_{(т)}$ близок к 10^{-2} , то результаты работы [76] по давлению пара азота близки к равновесным. Полученная энтальпия разложения $\text{BN}_{(т)}$ при 298 К составила 564,3 – 627 кДж/моль N_2 . По данным [73], она составила $\Delta H_{298}^{\circ}(4) = 606,1$ кДж/моль N_2 .

Таблица 29. Давление пара азота при диссоциации $\text{BN}_{(т)}$ [76]

| Т, К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^9$, атм | Т, К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^8$, атм |
|------|----------------------------------|------|----------------------------------|
| 1421 | 1,87 | 1871 | 0,952 |
| 1465 | 1,17 | 1913 | 7,74 |
| 1567 | 2,16 | 1914 | 3,34 |
| 1598 | 3,95 | 1914 | 5,39 |
| 1628 | 1,38 | 1982 | 4,7 |
| 1671 | 5,95 | 1987 | 7,78 |
| 1677 | 1,96 | 2003 | 10,41 |
| 1685 | 1,61 | 2003 | 14,11 |
| 1725 | 3,31 | 2003 | 10,21 |
| 1758 | 4,86 | 2018 | 8,82 |
| 1777 | 19,91 | 2031 | 23,91 |
| 1779 | 15,41 | 2031 | 14,32 |
| 1868 | 54,31 | | |

По результатам работ [76, 157], в работе [20] получена энтальпия образования $\text{BN}_{(г)}$ и аморфного бора $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{BN}_{(г)}) = -251,0$ кДж/моль.

Акишин и Ходеев [74] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали состав пара над BN в области 1620-1870 К. Исследование проводилось из молибденовых эффузионных камер. В масс-спектре при 1620 К зарегистрированы ионы B^+ . При температурах выше 1870 К начиналось интенсивное разложение нитрида BN с выделением азота, что помешало поднимать температуру выше. Ионов BN^+ в масс-спектре не обнаружено. Рассчитав чувствительность прибора по испарению золота, в работе [74] оценили верхнюю границу для парциального давления двухатомной молекулы $\text{BN}_{(г)}$ при максимальной температуре опытов. Для $\text{BN}_{(г)}$ при 1900 К $P(\text{BN}) = 2 \cdot 10^{-7}$ атм (рис. 7).

Хилденбранд и др. [77] торзионно-эффузионным методом измерили давление диссоциации кристаллического нитрида бора в области температур 1850-2160 К. Используемый нитрид имел чистоту около 99,5%. Испарение нитрида проводилось из графитовых эффузионных ячеек диаметром 2 см, длиной 3 см. Параметры эффузионных ячеек приведены в таблице 30.

Таблица 30. Геометрические параметры эффузионных ячеек [77]

| № ячейки | Ø эфф. отв., см | а площадь эфф. отв., см ² | Коэффициент Клузинга |
|----------|-----------------|--------------------------------------|----------------------|
| 3 | 0,115 | 0,0105 | 0,00790 |
| 4 | 0,077 | 0,0046 | 0,00281 |
| 5 | 0,035 | 0,0010 | 0,00053 |

Экспериментальные результаты по давлению пара N_2 при диссоциации $\text{BN}_{(г)}$ и энтальпии реакции 4 приведены в таблице 31 и на рис. 7. В таблице 31 приведены P_T измеренное и P_c равновесное давление пара, которые связаны зависимостью $P_c = P_T(1 + \beta \text{Ка})$, где β -константа, характеризующая конфигурацию испарения, K – коэффициент Клузинга, a – площадь эффузионного отверстия. По данным таблицы 31, для реакции 4 с помощью II закона получено: $\Delta H_{298}^{\circ}(4) = 500,7$ кДж/моль, а по III закону: $\Delta H_{298}^{\circ} = 503,7$ кДж/моль, а для теплоты образования кристаллического нитрида бора $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{BN}_{(г)}) = -249,9 \pm 2,5$ кДж/моль. Для камер Кнудсена с разными диаметрами эффузионного отверстия получили разные величины по давлению пара азота при диссоциации BN. Чем оно больше, тем меньше давление пара. Например, при 2000 К для ячеек 3, 4 и 5 измерено давление пара азота: $2,2 \cdot 10^{-5}$ атм; $4,8 \cdot 10^{-5}$ атм; $48,1 \cdot 10^{-5}$ атм соответственно. Оценено, что коэффициент испарения нитрида бора при диссоциации его составляет $\alpha < 6 \cdot 10^{-3}$. По данным таблицы 30, нами получено уравнение температурной зависимости давления пара азота в виде $\lg P(\text{N}_2, \text{ атм}) = -25160/T + 8,33$.

В работе [77] получены самые надежные экспериментальные результаты по равновесному давлению азота при диссоциации BN.

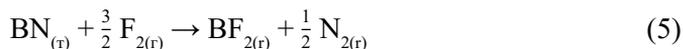
Душин и др. [79] изучали диссоциацию нитрида бора ($\text{BN}_{(г)}$) в газовом потоке двухатомного инертного газа. При температуре 3240 К массовая скорость диссоциации составила $0,16$ кг/м²·сек.

Таблица 31. Термодинамические характеристики реакции 4 [77]

| Т, К | $P_r \cdot 10^5$, атм | $P_c \cdot 10^5$, атм | ΔH_{298} , кДж/моль |
|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Ячейка 3 | | | |
| 1945 | 1,01 | 4,44 | 502,8 |
| 1971 | 1,47 | 6,47 | 503,7 |
| 1978 | 1,64 | 7,22 | 503,7 |
| 2023 | 3,44 | 15,1 | 502,8 |
| 2042 | 4,16 | 18,3 | 504,5 |
| 2015 | 4,43 | 19,5 | 504,1 |
| 1998 | 2,37 | 10,4 | 502,4 |
| 1987 | 1,84 | 8,10 | 503,7 |
| 1936 | 0,82 | 3,61 | 503,7 |
| 1912 | 0,55 | 2,43 | 504,5 |
| Ячейка 4 | | | |
| 1860 | 0,57 | 1,27 | 500,3 |
| 1925 | 1,42 | 3,17 | 503,7 |
| 1978 | 3,10 | 6,92 | 504,5 |
| 2022 | 6,48 | 14,4 | 503,2 |
| 2043 | 8,60 | 19,2 | 503,7 |
| 1955 | 4,47 | 9,96 | 502,4 |
| 1957 | 2,37 | 5,28 | 503,7 |
| 1920 | 1,26 | 2,81 | 504,1 |
| 1993 | 0,78 | 1,74 | 504,5 |
| Ячейка 5 | | | |
| 1941 | 3,5 | 4,30 | 502,4 |
| 1984 | 7,1 | 8,74 | 502,4 |
| 2022 | 12,6 | 15,5 | 502,4 |
| 2043 | 15,9 | 19,6 | 503,7 |
| 2076 | 24,1 | 29,6 | 503,7 |
| 2162 | 74,0 | 91,0 | 504,5 |
| 2114 | 42,1 | 51,8 | 503,7 |
| 2056 | 19,1 | 23,5 | 502,8 |
| 2001 | 8,2 | 10,1 | 503,3 |
| 1966 | 4,7 | 5,78 | 504,1 |
| Среднее: 503,7 ± 0,84 | | | |

Сычев и др. [80] изучали термическую диссоциацию нитрида бора в среде гелия с избыточным давлением 0,2 атм на холоднопрессованных образцах. По данным химического и фазового анализа, состав нитрида бора при нагреве в интервале 1320-1620 К в течении до 35 часов не изменялся, т.е он термически устойчив во всем диапазоне этих температур.

Вайс и др. [64] калориметрическим методом определили стандартную энтальпию образования нитрида бора. Использовалось сжигание в фторе по реакции



Полученные результаты приведены в таблице 32.

Таблица 32. Энтальпия образования $\text{BN}_{(г)}$ при 298К [64]

| Метод | $-\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{BN}_{(г)}),$ кДж/моль | Литература, год |
|---------------------------------------|---|--------------------|
| Статистический | 120 | [81], 1928 |
| Метод взрыва | 113 | [98], 1958 |
| Масс-спектрометрия с методом Кнудсена | 251 | [75], 1959 |
| Лангмюра | 251 | [76], 1962 |
| Кнудсена, торзионно-эффузионный | 250 | [77], 1963 |
| Калориметрический | 258 | [158], 1954 |
| | 250 | [64], 1966 |
| Справочник | 252 | [27], 1981 |

Болгар и др. [23, 78] исследовали испарение нитрида бора методом Лангмюра в интервале температур 1900-2300 К. Использовалась установка с весами непрерывного взвешивания в вакууме около 10^{-6} мм рт ст. Использовались цилиндрические образцы диаметром до 15 мм и высотой до 20 мм, спрессованные в атмосфере азота. Чистота образцов составила 99,3%. Полагали, что испарение $\text{BN}_{(г)}$ происходит по реакции:



В таблице 33 и на рис. 7 приведены экспериментальные результаты по давлению пара азота при диссоциации $\text{BN}_{(г)}$. Энтальпия реакции (6) составила: $\Delta H_{298}^{\circ}(6) = 303,0 \pm 12,5$ кДж/моль. Коэффициент испарения при диссоциации $\text{BN}_{(г)}$ получился равным $2,5 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 33. Давление диссоциации $\text{BN}_{(г)}$ (P, атм) [23, 78]

| Т.К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^8$ | Т.К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^7$ |
|------|----------------------------|------|----------------------------|
| 1900 | 2,5 | 2100 | 4,2 |
| 2000 | 5,3 | 2200 | 22,7 |
| 2000 | 6,3 | 2200 | 39,0 |
| 2100 | 47,6 | 2300 | 61,6 |

Гордиенко и др. [99] систематизировали литературные данные по термодинамическим свойствам нитридов для ряда элементов III подгруппы.

Ву [156] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области 1500-1800 К исследовали равновесие реакции



Из зависимости от температуры ионного тока иона N_2^+ найдена энтальпия реакции 7 равная $244,5 \pm 2$ кДж/моль при 1600 К или при 298 К $\Delta H_{298}^{\circ} = 247,5 \pm 2$ кДж/моль Энтальпия образования $\text{BN}_{(г)}$ из [156] получена равной $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{BN}_{(г)}) = -247,7 \pm 2$ кДж/моль.

Куликов [26] расчетным путем, с использованием литературных данных, получил результаты по давлению пара $N_{2(r)}$ и $BN_{(r)}$ при диссоциации и испарении ($BN_{(r)} + B$), которые приведены в таблице 34 и на рис. 7.

Таблица 34. Термодинамические параметры по давлению пара N_2 и BN над $(BN-B)$ [26]

| Параметры | Т, К | | |
|---------------|-------|------|------|
| | 1500 | 2000 | 2348 |
| $-\lg P(N_2)$ | 8,34 | 3,97 | 2,03 |
| $-\lg P(BN)$ | 15,22 | 8,85 | 6,05 |

Роланд и др. [606] в парогазовой фазе изучали кластеры нитридов бора. Эксперименты проводились при испарении с помощью пульсирующего лазера при облучении плоского вращающегося диска из гексагонального нитрида бора. Парогазовая фаза при вакууме 10^{-10} атм исследовалась с помощью масс-спектрометра с фотоионизацией. При малых плотностях ионизирующего излучения (<50 мДж/см²) в масс-спектрах обнаружены разрешенные пики, соответствующие кластерам B_2N^+ , $B_3N_2^+$, $B_4N_3^+$, $B_5N_4^+$, $B_6N_5^+$, $B_7N_6^+$, $B_8N_7^+$ и неразрешенные пики в области масс 100-1000. При больших плотностях излучения появляются разрешенные пики, соответствующие кластерам бора B_x^+ ($x = 2-100$).

Карна и др. [852] расчетными методами получили потенциалы ионизации BN^+ и BN^- . Для BN^+ он составил $10,74 \pm 1$ э.в.

Беккер, Сеиферт и др. [846, 847, 848] с помощью метода масс-спектрометрии с лазерным испарением исследовали масс-спектр кластеров над системой B-N. В таблице 35 приведен масс-спектр кластеров над системой B-N.

Таблица 35. Масс-спектр кластеров ионов системы B-N при лазерном испарении [846]

| Кластеры | m | Кластеры | Отношение интенсивностей ионов $B_n N_m^+ / B^+$ |
|-------------|---------------------|----------------|--|
| BN_m^+ | 1, 3-6 | $B_{10} N_9^+$ | $5,9 \cdot 10^{-8}$ |
| $B_2 N_m^+$ | 1-4, 6 | $B_{12} N_3^+$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ |
| $B_3 N_m^+$ | 1-5 | $B_{13} N^+$ | $7,0 \cdot 10^{-8}$ |
| $B_4 N_m^+$ | 1-5 | $B_{14} N_3^+$ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ |
| $B_5 N_m^+$ | 1-6 | $B_{15} N_5^+$ | $1,8 \cdot 10^{-7}$ |
| $B_6 N_m^+$ | 1, 2, 4-6 | $B_{16} N^+$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ |
| $B_7 N_m^+$ | 1-6 | | |
| $B_8 N_m^+$ | 3, 6, 7 | | |
| $B_9 N_m^+$ | 7, 8 | | |
| B_n^+ | n = 1-9, 11, 15, 17 | | |

Таблица 36 содержит расчетные результаты по структуре и энергиям связи в нейтральных, положительных и отрицательных кластерах нитридов бора.

В работе [847] приведены энтальпии ряда реакций с образованием различных структур молекул в системе B-N, которые представлены в таблице 37.

Таблица 36. Энергия связи в кластерах нитридов бора [847]

| Формула | Структура | Энергия связи (eV) | | |
|-------------------------------|-----------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Нейтральный кластер | Положительный кластер | Отрицательный кластер |
| N ₂ | NN | -17,4 | -13,5 | -14,8 |
| B ₂ | BB | -5,2 | -2,4 | -8,0 |
| BN | BN | -11,1 | -6,7 | -13,4 |
| B ₂ N | BNB | -10,5 | -8,6 | -12,4 |
| | BBN | -9,4 | -7,7 | -11,1 |
| BN ₂ | BNN | -12,8 | -11,7 | -13,8 |
| | NBN | -10,5 | -8,4 | -12,5 |
| B ₃ N | BNB | -7,8 | -6,4 | -8,4 |
| | BBNB | -10,2 | -8,9 | -11,4 |
| BN ₃ | NBN | -10,2 | -8,9 | -11,4 |
| | BNNN | -16,6 | -15,1 | -16,6 |
| | NBNN | -15,6 | -13,6 | -15,7 |
| B ₂ N ₂ | BNBN | -12,1 | -10,3 | -13,5 |
| B ₂ N ₃ | NBNBN | -12,7 | -11,4 | -13,9 |
| | BNBNN | -14,6 | -14,1 | -15,2 |
| B ₃ N ₂ | BNBNB | -12,6 | -11,5 | -13,8 |
| BN ₄ | NBNNN | -16,4 | -15,2 | -17,6 |
| B ₃ N ₃ | BNBNBN | -13,3 | -12,1 | -14,3 |
| B ₄ N ₂ | BNBBNB | -12,5 | -11,5 | -13,2 |
| | BBNBNB | -12,2 | -11,3 | -12,9 |
| B ₃ N ₄ | NBNBNBN | -13,6 | -12,7 | -14,4 |
| | BNBNBNB | -13,6 | -12,7 | -14,4 |
| B ₄ N ₃ | NBNBNBNBN | -14,1 | -13,4 | -14,8 |
| B ₅ N ₄ | BNBNBNBNB | -14,0 | -13,4 | -14,7 |
| B ₆ N ₄ | BNBNBBNB | -14,9 | -13,3 | -14,2 |

Таблица 37. Энтальпии реакций взаимодействия в системе B-N [847]

| № | Реакции | ΔH | |
|----|--|-------|----------|
| | | eV | кДж/моль |
| 8 | BN + N → BNN | -10,9 | -1050,8 |
| 9 | BN + N → NBN | -9,2 | -886,9 |
| 10 | BN + B → BNB | -9,3 | -896,5 |
| 11 | BN + B → BBN | -6,0 | -578,4 |
| 12 | (BN) ⁺ + N → (BNN) ⁺ | -15,9 | -1532,8 |
| 13 | (BN) ⁻ + N → (BNN) ⁻ | -10,0 | -964,0 |
| 14 | BNN → N ₂ + B | -1,5 | -144,6 |
| 15 | (BNN) ⁺ → N ₂ + B ⁺ | -5,4 | -520,6 |
| 16 | (BNN) ⁻ → N ₂ + B ⁻ | + 2,1 | + 202,5 |
| 17 | B ₂ + N → BBN | -17,7 | -1706,3 |
| 18 | NBN + N → NBNN | -31,1 | -2998,1 |
| 19 | NBNN → BN ₂ + N | + 5,5 | + 530,2 |
| 20 | (NBNN) ⁺ → (BN) ⁺ + N ₂ | + 6,3 | + 607,3 |
| 21 | (NBNN) ⁻ → (BN) ⁻ + N ₂ | + 1,0 | + 96,4 |

Хилл и др. [888] получили газообразный радикал $\text{BNB}_{(r)}$ с помощью методов масс-спектрометрии и лазерного испарения твердого нитрида бора в изолированной матрице из неона, аргона и криптона при 4 К. Определены структуры газообразных радикалов $^{11}\text{B}^{14}\text{N}^{11}\text{B}$ и $^{10}\text{B}^{14}\text{N}^{11}\text{B}$. Оценена энергия диссоциации $\text{BNB}_{(r)}$ равная 1108 кДж/моль.

Мартин и др. [136] с использованием методов пульсирующего лазера и инфракрасной спектроскопии на замороженных образцах ($\text{N}_2 + \text{Ar} + \text{B}$) при 12 К исследовали состав парогазовой фазы над смесью азота, аргона и бора. Найден ряд молекул с различными структурами, для которых рассчитана общая энергия образования. Результаты приведены в таблице 38.

Таблица 38. Структуры и общая энергия образования ряда молекул в системе B-N-Ar [136]

| Структура | Общая энергия образования, кДж/моль | Структура | Общая энергия образования, кДж/моль |
|-------------------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| BNB | -435 | NBBN | -664 |
| (BN) ₂ | -663 | NNBN | -778 |
| BNBN | -664 | NNNB | -777 |
| BNNB | -664 | | |

В других работах [161, 607, 617, 618, 626, 708, 843, 844, 920] Мартин и др. методом расчета изучили структуру и получили ряд термодинамических характеристик молекул B_3 , BN_2 , B_2N , B_2N^+ , B_2N^- , B_2N_2 , BN_2 , B_3N , BN_3 , B_3N_3 , B_4N_4 , B_3N_2 , B_2N_3 , BN_4 , B_nN_n ($n = 3-10$). Энергия атомизации молекулы B_2N составила 930,5 кДж/моль. Оценены энергии атомизации молекул B_3N , BN_3 , которые составили 1411,1 и 1583,3 кДж/моль. Основные схемы распада данных молекул $\text{B} + \text{B}_2\text{N}$ и $\text{BN} + \text{N}_2$. Для энергии атомизации молекул B_3N_3 , B_4N_4 приведены оценочные величины равные соответственно 2913,4 кДж/моль и 4161,6 кДж/моль, а для молекул B_3N_2 , B_2N_3 , BN_4 энергии атомизации составили соответственно 2109 кДж/моль, 2003 кДж/моль, 1926 кДж/моль. Общая энергия атомизации молекул BN , B_3 , BN_2 , B_2N , рассчитанная разными методами расчета [920], соответственно составила (кДж/моль): 376 ± 10 ; 794 ± 20 ; 836 ± 10 ; 995 ± 10 .

Дженсен и др. [551] расчетными методами изучили структуру и энергию связи в сравнении для изомеров C_{24} и $\text{V}_{12}\text{N}_{12}$. Для каждого кластера рассмотрены четыре структуры, две из которых в виде фуллеренов, и даны рисунки этих структур. Показано, что в зависимости от методов расчета и выбранной структуры для $\text{V}_{12}\text{N}_{12}$ относительная энергия связи колеблется от -93 до +156 кДж/моль, а для C_{24} от 0 до +127 кДж/моль. В другой работе Дженсен [845] расчетными методами изучил структуру и энергию связи в сравнении для молекул фуллерена C_8 и молекулы B_4N_4 . Показано, что в зависимости от методов расчета разница в энергиях связи в молекулах получается до 160 кДж/моль.

Эндрюс и др. [853] с помощью методов инфракрасной спектроскопии и пульсирующего лазера исследовали взаимодействие бора и твердого

азота при 12 К. При испарении в паре главными продуктами были молекулы NNBN, NBN и BNN.

Хайдук и др. [827, 850, 851] методом расчета определили структуру и термодинамические свойства разнородных фуллеренов как $B_{12+3n}N_{12+3n}$. Определены энтальпии образования, которые приведены в таблице 39.

Таблица 39. Энтальпия образования для $B_{12+3n}N_{12+3n}$ ($n = 0-3$) и $B_{22}N_{22}$ [850]

| Фуллерен | $B_{12}N_{12}$ | $B_{15}N_{15}$ | $B_{18}N_{18}$ | $B_{21}N_{21}$ | $B_{22}N_{22}$ | $B_{12}N_{12}H_{24}$ |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|
| $-\Delta H_f$, кДж/моль | 997 | 1525 | 2057 | 2588 | 2885 | 2620 |

Структуры фуллеренов $B_{12}N_{12}$, $B_{15}N_{15}$, $B_{18}N_{18}$, $B_{21}N_{21}$, $B_{22}N_{22}$, $B_{30}N_{30}$ даны в виде рисунков.

Пандей и др. [854] расчетным методом определили структуру и стабильность молекулы BN и кластеров $(BN)_n$ ($n = 2-4$). Приведены рисунки структур кластеров. Энергия связи и потенциал ионизации исследованных кластеров приведены в таблице 40.

Таблица 40. Энергия атомизации и потенциалы ионизации кластеров молекулы BN [854]

| Кластер | Энергии связи | | Потенциал ионизации |
|----------|---------------|----------|---------------------|
| | eV | кДж/моль | eV |
| BN | 4,1 | 395,3 | 12,5 |
| $(BN)_2$ | 7,6 | 732,6 | 9,9 |
| $(BN)_3$ | 10,0 | 964,0 | 11,7 |
| $(BN)_4$ | 10,6 | 1021,8 | 8,3 |

Саньгин [791] теоретически изучил модель фуллерена на основе нитрида бора $B_{30}N_{30}$. На поверхности гипотетического фуллерена различались группы атомов с двумя типами расположения связей B-N, B-B, N-N. Для этих групп рассчитаны энергии атомизации и сделан вывод, что устойчивость фуллерена $B_{30}N_{30}$ подобна устойчивости C_{60} .

Шао и др. [855] методом расчета для фуллерена $B_{24-m}N_m$ ($m = 1-12$) предложено свыше тридцати структур в виде рисунков.

Фоулер и др. [856] методом расчета определили структуру и относительную стабильность фуллеренов $(BN)_x$, где $4 \leq x \leq 30$. Даны структуры фуллеренов в виде рисунков.

Лианг [105] на основании квантово-химических DFT расчетов для молекулы BN определил в основных и низших возбужденных состояниях функции потенциальной энергии и термодинамические свойства (табл. 41).

Ви Хай-Шун и др. [518] методом теории функционала плотности исследовали геометрическую структуру (даны рисунки 24 структур), гармонические частоты, характер химических связей и относительные энергии 12 изомеров фуллереноподобных клеточных кластеров $B_{24}N_{24}$. Показано, что самым низкоэнергетическим изомером является не содержащий прямых связей B-B и N-N изомер. Средняя энергия связи в изомерах $(BN)_{24}$ составила 690 ± 5 кДж/моль.

Таблица 41. Термодинамические функции молекулы BN для основного и низкого возбужденного состояния [105]

| T/K | | 298,15 | 398,15 | 498,15 | 598,15 | 698,15 | 798,15 | 898,15 |
|----------------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| BN(X ³ Σ) | ΔH ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | -38,75 | -41,42 | -44,29 | -47,45 | -50,22 | -53,36 | -56,67 |
| | ΔS ⁰ /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | -92,45 | -100,22 | -106,04 | 111,77 | -116,43 | -120,66 | -124,54 |
| | ΔG ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | -11,19 | -1,52 | 8,53 | 19,41 | 31,07 | 42,94 | 55,19 |
| BN(a ¹ Σ) | ΔH ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | -394,33 | -397,01 | -399,96 | -403,18 | -405,99 | -409,21 | -412,58 |
| | ΔS ⁰ /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | -106,60 | -109,43 | -115,37 | -121,20 | -125,97 | -130,28 | -134,24 |
| | ΔG ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | -364,04 | -353,44 | -342,49 | -330,68 | -318,04 | -305,23 | -292,01 |
| BN(X ³ Σ) | H/(kJ·mol ⁻¹) | 9,38 | 9,43 | 9,58 | 9,82 | 10,15 | 10,56 | 11,03 |
| | S/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | 9,17 | 9,33 | 9,64 | 10,07 | 10,58 | 11,13 | 11,69 |
| BN(a ¹ Σ) | H/(kJ·mol ⁻¹) | 10,55 | 10,58 | 10,67 | 10,85 | 11,12 | 11,46 | 11,87 |
| | S/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | 0,02 | 0,11 | 0,31 | 0,64 | 1,04 | 1,50 | 1,99 |

Такео Оку и др. [248, 386, 837, 865] с помощью специальных экспериментов получили кластеры нитридов бора, а также кластеры с легирующими элементами. А с помощью молекулярных орбитальных расчетов исследовали атомную и электронную структуру эндэдрических кластеров B₃₆N₃₆ с легирующими элементами (La, K, Be, Fe). При использовании высоко разрешающей электронной микроскопии в работе [865] было подтверждено существование названных кластеров нитрида бора. Энтальпия образования B₃₆N₃₆ составила -5923 кДж/моль, а для кластеров с легирующими элементами энтальпия образования составила соответственно (кДж/моль): K@ B₃₆N₃₆ (-6194); Be@ B₃₆N₃₆ (5004); Fe@ B₃₆N₃₆ (5096); Fe₂@ B₃₆N₃₆ (4486). Показано, что легирующие элементы стабилизируют и расширяют структуру кластера B₃₆N₃₆.

Львов и др. [224, 780, 785, 786] с помощью теоретических подходов с применением II и III законов определили давление пара и энтальпию разложения BN_(г) по реакции 22 (рис. 7)



Результаты приведены в таблице 42.

Таблица 42. Термодинамические данные для реакции (22) [224, 780, 786]

| T, K | P, атм | α | ΔS _{г,г'} , Дж/моль·К | ΔH _{г,г'} , кДж/моль | |
|------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|
| | | | | опыт | теория |
| 1800 | 6,43·10 ⁻⁸ | 1,6·10 ⁻² | 154,7 | 526,3 | 538,8 |

Для энтальпии образования BN_(г) на основе множества литературных данных в справочнике Глушко и др. [27] рекомендована величина ΔH_{г,г'} (BN_(г)) = -250,5 ± 1,5 кДж/моль.

Из приведенного выше обзора по исследованию испарения в системе B-N следует отметить следующие: более надежные равновесные экспериментальные результаты по давлению пара азота при диссоциации BN

полученные в работе [77] и расчетные данные в работах [61, 26], а неравновесные результаты по давлению пара в работе [76]. Давление пара молекул $\text{BN}_{(г)}$ при испарении $\text{BN}_{(т)}$ рассчитано в работах [61, 26], которые также могут быть рекомендованы к использованию (рис. 7).

Система алюминий-азот

В системе алюминий-азот в конденсированном состоянии установлено соединение $\text{AlN}_{(г)}$ с температурой плавления $2800 \pm 50 \text{ K}$ [27, 58, 62, 106, 107, 193, 209, 225, 252, 500, 529, 579, 620, 673, 829]. По данным [58], в твердой фазе найдено очень неустойчивое соединение $\text{AlN}_{9(т)}$. В синтезированных образцах AlN существует кубическая и гексагональная фазы AlN [106, 1259]. Азот практически нерастворим ни в жидком, ни в твердом алюминии [62].

Лихиа и др. [1212] в рамках теории функционала плотности исследовали структурную стабильность и электронную структуру нитрида алюминия. AlN имеет прямозонную структуру.

Зхао и др. [1220] провели зондирование термодинамической устойчивости и фононного транспорта в двухмерных гексагональных алюмонитридных монослоях. Было обнаружено, что $h\text{-AlN}$ имеет очень высокую точку плавления в области 3500-4000 К благодаря сильной ковалентной связи.

Линнен и др. [858] синтезировали соединение $\text{Al}(\text{N}_3)_3$.

Жуков и др. [653] с помощью метода рентгенофазового анализа установили, что в системе $\text{AlN-Mg}_3\text{N}_2$ происходит образование пяти соединений, как AlN , $\text{Mg}_3\text{Al}_n\text{N}_{n+2}$, где n принимает значения от 1 до 4 при 1 атм и от 2 до 5 при высоком давлении.

Ма и др. [1360] из первых принципов расчетными методами показали, что при давлениях $1,23 \cdot 10^6$ атм существует новая термодинамически стабильная фаза AlN_4 .

Испарение Al

Пар над $\text{Al}_{(л,ж)}$ состоит в основном из $\text{Al}_{(г)}$; молекул $\text{Al}_{2(г)}$ при 1500 К содержится не более 10⁻²⁰%. Давление пара над Al при комнатной температуре (298 К) составляет $2,22 \cdot 10^{-51}$ атм; в точке плавления (933 К) давление равно $3,4 \cdot 10^{-12}$ атм, а 1 атм достигается при 2797 К. Заметно алюминий начинает испаряться при температуре выше 1400 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже (рис. 8).

| T, К | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Al}) \cdot 10^4$, атм | 0,022 | 0,13 | 0,61 | 2,35 | 7,81 | 22,7 | 59,4 |
| $\Delta H_{v,r}^\circ$, кДж/моль | 308,8 | 307,7 | 306,4 | 305,5 | 304,4 | 303,3 | 302,2 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Al}_{(г)}) = 327,04$ кДж/моль [27].

Скорость испарения алюминия при комнатной температуре составляет $29,618 \cdot 10^{-51}$, в точке плавления (933 К) становится равной в $25,636 \cdot 10^{-12}$, а в точке кипения (2797 К) достигает $4,355 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температур-

ная зависимость скорости испарения алюминия для области температур 1400-2000 К выражается зависимостью $\lg(W) = -15657/T + 6,31$.

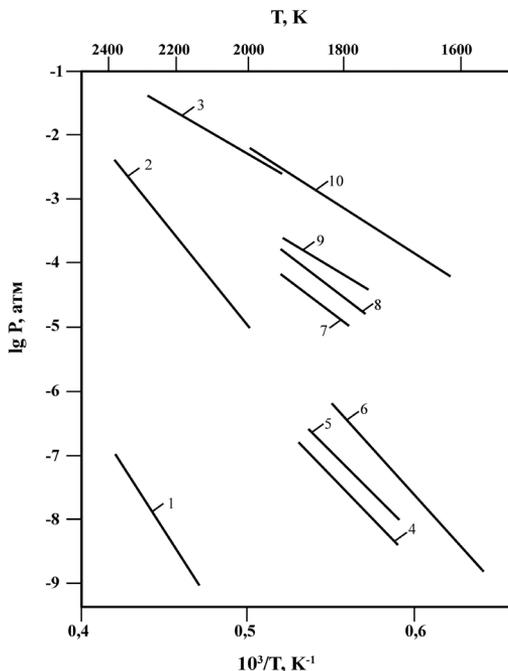


Рис. 8. Температурная зависимость давления пара над нитридами алюминия:

1. P (AlN) над (AlN-Al), расчет [26];
2. P (N₂) над (AlN-Al), расчет [26];
3. P (Al) над (AlN-Al), расчет [26];
4. P (N₂) над AlN [78];
5. P (Al) над AlN [78];
6. P (общ.) над AlN [76];
7. P (общ.) над AlN ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,115 \text{ см}$) [77];
8. P (общ.) над AlN ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,077 \text{ см}$) [77];
9. P (общ.) над AlN ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,035 \text{ см}$) [77];
10. P⁰ (Al) над Al_(ж) [27].

Диссоциация и сублимация нитридов в системе алюминий-азот

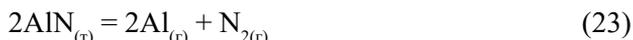
Впервые Маргрэйв и др. [30] расчетным методом оценили энергию диссоциации газообразной молекулы AlN_(г), которая составила $D(\text{AlN}) = 342,76 - 572,66 \text{ кДж/моль}$. По данным справочника [27], $D_0(\text{AlN}) = 360 \pm 40 \text{ кДж/моль}$. По данным работы [99], $D(\text{AlN}) = 1120 \text{ кДж/моль}$, что в два раза выше справочных данных [27].

Впервые Схисел и др. [75] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием камер Кнудсена исследовали испарение AlN_(г). Показано, что AlN_(г) в вакууме диссоциирует на Al_(г) и N_{2(г)}. В масс-спектре парогазовой фазы ионов AlN⁺ не обнаружено. Для теплоты образования AlN_(г) получено $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{AlN}_{(г)}) = -263,34 \text{ кДж/моль}$.

По данным работы [98], теплота образования AlN_(г), полученная методом взрыва, составила $238,26 \text{ кДж/моль}$. $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{AlN}_{(г)}) = -379,0 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

Дрегер и др. [76] методом Лангмюра с использованием микровесов, помещенных в вакуумную камеру, в области температур 1450-1870 К

исследовали испарение $AlN_{(r)}$. Исследованные образцы имели чистоту 99%. Показано, что нитрид алюминия диссоциирует по схеме



Экспериментальные результаты по общему давлению пара над $AlN_{(r)}$ приведены в таблице 43 и на рис. 8, при условии равенства коэффициента испарения равного единице. Полученные результаты по давлению пара ниже равновесных и коэффициент испарения $AlN_{(r)}$ при 1600 К $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$, а при 1900 К $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 43. Общее давление пара над $AlN_{(r)}$ [76]

| T, К | $P_{\text{общ.}} \cdot 10^9$, атм | T, К | $P_{\text{общ.}} \cdot 10^7$, атм |
|------|------------------------------------|------|------------------------------------|
| 1450 | 0,008 | 1762 | 1,32 |
| 1590 | 1,74 | 1762 | 1,38 |
| 1590 | 1,37 | 1762 | 1,62 |
| 1635 | 9,07 | 1869 | 8,72 |
| 1635 | 0,12 | 1870 | 7,89 |
| 1647 | 8,69 | | |

Полученная энтальпия реакции $23 \Delta H_{298}^{\circ}$ составила 1525,7-1617,6 кДж/моль N_2 .

Болгар и др. [78] исследовали общую скорость испарения и давление пара над $AlN_{(r)}$ методом Лангмюра в области температур 1718-1829 К. Применялась установка с весами непрерывного взвешивания в вакууме около 10^{-6} мм рт. ст., использовались цилиндрические образцы $AlN_{(r)}$, спрессованные в атмосфере азота высотой до 20 мм и диаметром до 15 мм. Чистота образцов составляла 99%. Полагали, что испарение $AlN_{(r)}$ происходит по реакции (24)



Рассчитаны парциальные давления $P(Al)$ и $P(N_2)$ при условии, что коэффициент испарения нитрида равен единице. Экспериментальные результаты по испарению приведены в таблице 44 и на рис. 8.

Таблица 44. Общая скорость испарения и парциальное давление пара над $AlN_{(r)}$ [78]

| T, К | $W \cdot 10^6$ (г/см ² ·сек) | $P(Al) \cdot 10^7$ (атм) | $P(N_2) \cdot 10^8$ (атм) |
|------|---|--------------------------|---------------------------|
| 1718 | 0,11 | 0,12 | 0,62 |
| 1721 | 0,13 | 0,16 | 0,81 |
| 1721 | 0,2 | 0,15 | 0,76 |
| 1728 | 0,14 | 0,16 | 0,85 |
| 1728 | 0,15 | 0,17 | 0,90 |
| 1783 | 0,42 | 0,50 | 2,64 |
| 1787 | 0,45 | 0,54 | 2,83 |
| 1820 | 0,97 | 1,17 | 6,15 |
| 1825 | 1,04 | 1,26 | 6,61 |
| 1829 | 1,02 | 1,24 | 6,4 |

Найденная в работе [78] энтальпия диссоциации $\text{AlN}_{(т)}$ равна 1584,2-1596,7 кДж/моль N_2 , что более 292,6 кДж больше, чем должно быть, как считают авторы работы [78], для равновесного процесса. Для коэффициента испарения $\text{AlN}_{(т)}$ получена величина $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-3}$.

Хилденбранд и др. [77] торзионно-эффузионным методом измерили общее давление пара нитрида алюминия в области температур 1780-1970 К. Используемый нитрид имел чистоту 99%. Испарение нитрида алюминия приводилось из графитовых эффузионных ячеек диаметром 2 см, длиной 3 см. Параметры эффузионных ячеек приведены в таблице 45. Экспериментальные результаты по общему давлению пара над $\text{AlN}_{(т)}$ и энтальпия реакции (23) приведены в таблице 46 и на рис. 8.

Таблица 45. Геометрические параметры эффузионных ячеек [77]

| Ячейки | d, см | a, см ² | Ca, см ² | $\Sigma_{\text{эф}}$, см ² |
|--------|-------|--------------------|---------------------|--|
| 3 | 0,115 | 0,0105 | 0,00790 | $18,72 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 0,077 | 0,0046 | 0,00281 | $6,81 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 0,035 | 0,0010 | 0,00053 | $9,77 \cdot 10^{-4}$ |

Коэффициент испарения Al составил $2 \cdot 10^{-3}$. По данным таблицы 46, нами получено уравнение температурной зависимости для общего давления пара в виде $\lg P(\text{атм}) = -17118/T + 5,33$.

Таблица 46. Давление диссоциации и энтальпия реакции при диссоциации $\text{AlN}_{(т)}$ [77]

| $2\text{AlN}_{(т)} = 2\text{Al}_{(т)} + \text{N}_{2(г)}$ (23) | | | | |
|---|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------|
| T, К | $\Theta \cdot 10^3$, рад | $P_t \cdot 10^5$, атм | $P_c \cdot 10^5$, атм | ΔH_{298} |
| Ячейка 3 (k = 3,18 dyne cm/rad) | | | | |
| 1894 | 113,0 | 3,78 | 39,5 | 1286,6 |
| 1917 | 175,8 | 5,88 | 61,2 | 1281,1 |
| 1908 | 157,4 | 5,28 | 55,1 | 1280,7 |
| 1883 | 101,2 | 3,39 | 35,4 | 1284,9 |
| 1861 | 76,4 | 2,56 | 26,7 | 1283,2 |
| 1894 | 116,3 | 3,90 | 40,8 | 1285,7 |
| 1908 | 153,1 | 5,13 | 53,6 | 1282,0 |
| 1898 | 128,9 | 4,32 | 45,1 | 1284,0 |
| Ячейка 4 (k = 3,02) | | | | |
| 1818 | 38,9 | 3,40 | 14,8 | 1281,1 |
| 1877 | 83,1 | 7,28 | 31,8 | 1286,6 |
| 1899 | 143,9 | 12,6 | 55,0 | 1274,9 |
| 1887 | 112,0 | 9,80 | 42,7 | 1279,0 |
| 1840 | 53,3 | 4,66 | 20,3 | 1281,5 |
| 1782 | 21,4 | 1,87 | 8,1 | 1281,5 |
| 1795 | 21,4 | 1,87 | 8,1 | 1292,0 |
| 1846 | 52,9 | 4,63 | 20,2 | 1286,6 |
| 1887 | 99,2 | 8,70 | 38,0 | 1284,5 |
| 1887 | 106,6 | 9,34 | 40,6 | 1281,1 |
| 1901 | 135,5 | 11,9 | 51,9 | 1279,4 |
| 1911 | 148,5 | 13,0 | 56,6 | 1281,5 |

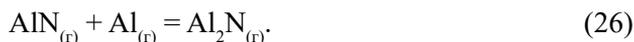
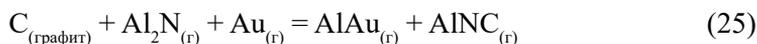
| $2\text{AlN}_{(r)} = 2\text{Al}_{(r)} + \text{N}_{2(r)} \quad (23)$ | | | | |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| T, К | $\Theta \cdot 10^3, \text{rad}$ | $P_{\tau} \cdot 10^5, \text{атм}$ | $P_{\epsilon} \cdot 10^5, \text{атм}$ | ΔH_{298} |
| Ячейка 5 (k = 3,17) | | | | |
| 1846 | 19,9 | 12,7 | 20,8 | 1284,9 |
| 1899 | 40,6 | 26,0 | 42,6 | 1287,0 |
| 1919 | 54,0 | 34,6 | 56,7 | 1284,5 |
| 1880 | 31,2 | 20,0 | 32,8 | 1286,1 |
| 1845 | 18,1 | 11,6 | 19,0 | 1288,2 |
| 1803 | 9,5 | 6,1 | 10,0 | 1288,2 |
| 1776 | 6,3 | 4,0 | 6,6 | 1287,8 |
| 1972 | 106,8 | 68,3 | 112,0 | 1287,8 |
| 1934 | 63,0 | 40,3 | 66,0 | 1289,1 |
| Среднее: 1284,5 ± 2,9 | | | | |

P_{ϵ} – общее равновесное давление; P_{τ} – наблюдаемое давление;
 Θ – угол поворота ячейки; k – торзионная константа нити закручивания.

Куликов [26] расчетным методом получил результаты по давлению пара (P , атм) $\text{Al}_{(r)}$, $\text{N}_{2(r)}$, $\text{AlN}_{(r)}$, которые приведены ниже и на рис. 8.

| T, К | 2000 | 2500 |
|----------------------|-------|------|
| $-\lg P(\text{Al})$ | 2,23 | 0,66 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 5,03 | 1,62 |
| $-\lg P(\text{AlN})$ | 10,19 | 6,34 |

Гингерич и др. [704, 818, 828] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием кнудсеновской эффузионной ячейки в области температур 1820-1940 К исследовали испарение системы AlN. Над системой AlN-Au-графит в масс-спектре парогазовой фазы найдены ионы Al^+ , Au^+ , AlAu^+ , $\text{AlNC}/\text{AlNC}^+$, Al_2N^+ , AlN^+ , Al_2N_2^+ . В таблице 47 приведены экспериментальные результаты по температурным зависимостям ионных токов, найденных при испарении системы AlN-Au-графит, с помощью которых рассчитали энтальпии реакции 25 и 26. При расчетах в работе [704] использовали соотношение $\Delta H_{r,0}^{\circ} = -RT \ln K_p - T\Delta[(G_{\tau}^{\circ} - H_0^{\circ})/T]$. Константы равновесия реакций 25, 26, 27 и 28 получены из соотношений экспериментально полученных ионных токов (табл. 47) с учетом сечений ионизации и изотопного состава соответствующих молекул. При расчетах использовали величины энергий Гиббса, приведенные в таблице 48.



При расчетах энтальпии реакций 25, 26 использовали термодинамические функции газообразных молекул, которые приведены в таблице 47. Энтальпия образования и атомизации молекулы $\text{Al}_2\text{N}_{(r)}$ с помощью реакции 25 получилась как $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Al}_2\text{N}_{(r)}) = \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{AlAu}_{(r)}) + \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{AlNC}_{(r)}) - \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Au}_{(r)}) - \Delta H_{r,0}^{\circ}$

и $\Delta H_{\text{at},0}^{\circ}(\text{Al}_2\text{N}_{(r)}) = 2 \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Al}_{(r)}) + \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{N}_{(r)}) - \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Al}_2\text{N}_{(r)})$. Для реакции 26: $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Al}_2\text{N}_{(r)}) = \Delta H_{r,0}^{\circ}(26) + \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Al}_{(r)}) + \Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{AlN}_{(r)})$.

Таблица 47. Интенсивности ионов энтальпии реакций 25 и 26 и энтальпии атомизации для молекулы $\text{Al}_2\text{N}_{(r)}$ (кДж/моль) [704]

| Интенсивности ионов | | | | | | $\Delta_r H_{\circ}^{\circ}(25)$ | $\Delta_a H_{\circ}^{\circ}$ | $\Delta_r H_{\circ}^{\circ}(26)$ | $\Delta_a H_{\circ}^{\circ}$ |
|---------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| T, K | Al_2N^+ | Al^+ | AuAl^+ | Au^+ | AlNC^+ | | | | |
| Серия 1 | | | | | | | | | |
| | *10 ⁻¹³ | *10 ⁻⁷ | *10 ⁻⁹ | *10 ⁻⁹ | *10 ⁻⁹ | | | | |
| 1818 | 9,22 | 1,13 | 2,45 | 8,70 | 1,25 | -35,6 | 803,5 | 319,2 | 793,2 |
| 1862 | 15 | 1,99 | 3,40 | 1,20 | 2,89 | -42,0 | 797,1 | 327,9 | 784,5 |
| 1862 | 8,53 | 2,02 | 3,40 | 1,20 | 2,80 | -50,3 | 788,8 | 336,9 | 775,5 |
| 1857 | 7,29 | 2,08 | 4,44 | 1,43 | 2,99 | -54,9 | 784,2 | 338,9 | 773,5 |
| 1805 | 3,49 | 9,74 | 3,15 | 1,10 | 0,963 | -46,2 | 792,9 | 329,3 | 783,1 |
| 1940 | 1,20 | 7,16 | 11,3 | 2,75 | 13,3 | -40,6 | 798,5 | 328,4 | 784,0 |
| | | | | | | -44,9 ± 7,0 ^a | 794 ± 7,0 | 330,1 ± 7,1 | 782,3 ± 7,1 |
| Серия 2 | | | | | | | | | |
| | *10 ⁻¹² | *10 ⁻⁷ | *10 ⁻⁹ | *10 ⁻⁹ | *10 ⁻⁹ | | | | |
| 1886 | 1,24 | 3,12 | 5,70 | 1,03 | 3,19 | -53,4 | 786,5 | 339,8 | 772,6 |
| 1907 | 1,58 | 4,35 | 6,70 | 1,18 | 4,79 | -57,0 | 782,8 | 345,0 | 767,4 |
| 1922 | 2,05 | 5,61 | 7,92 | 1,36 | 6,43 | -58,3 | 781,5 | 347,5 | 764,9 |
| 1940 | 3,4 | 6,79 | 8,60 | 1,43 | 9,00 | -56,6 | 783,2 | 345,5 | 766,9 |
| | | | | | | -56,3 ± 2,1 | 783,5 ± 2,1 | 344,5 ± 3,3 | 768,0 ± 3,3 |

Таблица 48. Изменение энергии Гиббса ($G_{\tau}^{\circ} - H_{\circ}^{\circ}$)/T (GEF_0 ; Дж/К·моль), изменение энтальпии для газообразных молекул Al_2N , AlN , Al_2N_2 (кДж/моль; HCF_0) [704]

| | | T, K | | | | | |
|-------------------------|-----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Молекулы | | 298,15 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 | 2200 |
| Al_2N | $-\text{GEF}_0$ | 221,0 | 299,2 | 306,7 | 313,5 | 319,6 | 325,2 |
| | HCF_0 | 13,21 | 78,57 | 91,08 | 103,7 | 116,4 | 129,3 |
| AlN | $-\text{GEF}_0$ | 198,9 | 250,7 | 255,4 | 259,6 | 263,4 | 266,9 |
| | HCF_0 | 9,264 | 49,68 | 57,18 | 64,70 | 72,23 | 79,78 |
| Al_2N_2 | $-\text{GEF}_0$ | 239,5 | 334,2 | 344,0 | 352,9 | 361,0 | 358,5 |
| | HCF_0 | 14,72 | 101,6 | 119,3 | 137,2 | 155,3 | 173,4 |

Для термодинамических характеристик молекулы $\text{AlN}_{(r)}$ в работе [704] использовались реакции 27, 28 и термодинамические параметры таблицы 48



Энтальпии реакций 27 и 28 ($\Delta H_{r,0}^{\circ}$) получились равными -141 кДж/моль (27) и 754 кДж/моль (28). В результате получено $\Delta H_{\text{at},0}^{\circ}(\text{AlN}_{(r)}) = 368 \pm 15$ кДж/моль. Термодинамические характеристики молекулы $\text{Al}_2\text{N}_{2(r)}$ оценивались из величины ионных токов Al_2N_2^+ , которая при 1940 К и ионизации электронов в 30 вольт составила $4 \cdot 10^{-14}$ ампер. Используя энтальпию реакции 29 равную $\Delta H_{r,0}^{\circ}(29) = -127$ кДж/моль



и III закон термодинамики, получили для энтальпии атомизации молекулы Al_2N_2 $\Delta H_{\text{at},0}^\circ(\text{Al}_2\text{N}_{2(r)}) \leq 1402$ кДж/моль. Экспериментальные результаты по парциальному давлению пара молекул над изученной системой Al-N в работах [704, 818, 828] не приводятся. В таблице 49 приведены сводные данные термодинамических характеристик газообразных молекул AlN, Al_2N , Al_2N_2 .

Таблица 49. Энтальпия образования и атомизации газообразных молекул нитридов алюминия (ΔH , кДж/моль) (взято из работы [704])

| Молекула | $\Delta H_{\text{fo}}^\circ$ | $\Delta H_{\text{at},0}^\circ (\pm 15)$ | Литература, год, метод |
|------------------------------|------------------------------|---|--------------------------------------|
| $\text{AlN}_{(r)}$ | | ≤ 368 | [704], 2000, масс-спектрометрический |
| | | 340-570 | [30], 1955 |
| | | 360 ± 40 | [27], 1981 |
| | | - | [562], 1971 |
| | | 251 | [813], 2000, расчет |
| | | 257 | [814], 1988, расчет |
| | | 341 | [815], 1998, расчет |
| | | 268 | [815], 1998, расчет |
| | | 236 | [816], 1999, расчет |
| | | 238 | [817], 2000, расчет |
| $\text{Al}_2\text{N}_{(r)}$ | 342,7 | 783,2 | [704], 2000, масс-спектрометрический |
| | 7,58 | 731,0 | [704], 2000, расчет |
| | 7,86 | 758,0 | [815], 1998, расчет |
| | | 728,0 | [813], 2000, расчет |
| | | 822,0 | [818], 1970, масс-спектрометрический |
| $\text{Al}_2\text{N}_{2(r)}$ | | ≤ 1402 | [704], 2000, масс-спектрометрический |
| | | 1117 | [813], 2000, расчет |
| | | 1070 | [819], 1999, расчет |

Наиболее устойчивыми оказались изомеры димерных молекул Al_2N_2 (при диссоциации на Al_2 и N_2), которые имеют ромбическую структуру. Показано, что в исследуемых кластерах существует сильная связь между N-N, но прочность которой уменьшается с увеличением числа атомов алюминия и степени ионности. Во всех кластерах существование связи N-N ослабляет связи алюминий-азот.

Чесней и др. [93] определили диаграмму стабильности AlN, которая приведена ниже.

| | | | |
|--------------------|-------|----------|---------------------|
| T, K | 2700 | 3700 | 5000 |
| P(N ₂) | 1 атм | 1000 атм | 10 ⁵ атм |

Ву [156] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области 1540-1660 К исследовал равновесие реакции



Из зависимости от температуры ионного тока иона N_2^+ найдена энтальпия реакции (30), которая при 1615 К составила 260 ± 4 кДж/моль. Однако полученные значения менее точны из-за неравновесных условий испарения нитрида алюминия.

Слак и Макнелли [841] провели литературный обзор (около двухсот ссылок) по получению высокочистых кристаллов AlN и некоторых других нитридов. Проведены также эксперименты по получению чистых порошков методами потока и сублимации в закрытых вольфрамовых тиглях. Рассчитано, что давления азота над системой $\text{Al}_{(\text{ж})} + \text{AlN}$ будут составлять 1, 10, 100 атм при температурах соответственно 2836, 3088, 3390 К.

Пелиссиер и др. [857] теоретически расчетным методом изучили шесть низких состояний при диссоциации молекулы AlN на Al и N. Результаты сравнены с немногочисленными экспериментальными данными.

Черняева и др. [599] методом термодинамического моделирования изучили условие образования и устойчивость в среде азота нитридов алюминия при 300-400 К и общем давлении $1,28 \cdot 10^{-8} - 0,98 \cdot 10^{-1}$ МПа и мольном соотношении азота и алюминия от 0,5 до 20.

Канай и др. [578] методом масс-спектрометрии исследовали выделение азота при вакуумной плавке AlN. Найдено, что кривая выделения азота из AlN в стальной капсуле была ниже, чем в графитовой, на 320 К.

Лангхоф и др. [814] с помощью теоретических методов изучили спектры молекулы AlN. Получен потенциал ионизации иона AlN^+ , который в среднем составил 8,6 эв.

Красовская [596] составила математическую модель процесса испарения частиц алюминия в потоке азотной плазмы.

Хоффман [620] с помощью реакции ряда комплексов $[\text{M}(\text{NR}_2)_n]$ с аммиаком химическим испарением в осадке получил тонкие пленки нитридов со стехиометрией MN (M = Ti, V, Al, Ga), M_3N_4 (M = Zr, Hf, Nb, Si, Sn) и Ta_3N_5 . Температура реакций отложения для GaN составила в области 470-720 К, а для Si_3N_4 – 870-1020 К. Дан обзор литературы более шестидесяти наименований.

Хайдус и др. [851] методом расчета определили структуру и термодинамические свойства фуллерена, как $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$. Структура изображена в виде рисунков. Определена энтальпия образования $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$, которая составила 1111 кДж/моль.

Амбачер и др. [102] изучили методом масс-спектрометрии термическую стабильность нитрида алюминия и адсорбцию газов на его поверхности. Исследование образцов проводилось в кварцевой трубе при вакууме менее $2 \cdot 10^{-8}$ мбар. при температурах до 1300 К. Исследовались парциальные давления азота при диссоциации AlN и адсорбция газов и их временная зависимость на поверхности нитрида алюминия. Давление азота в 1 атм при диссоциации AlN достигается при температуре 2780 К. Точка плавления AlN составляет 3487 К. Рассчитано, что энергия связи в молекуле AlN составляет 414 кДж/моль.

Поровский и др. [670] со ссылкой на работу [841] приводит равновесную диаграмму в координатах P(N_2)-T для системы AlN-Al-N₂. Показано,

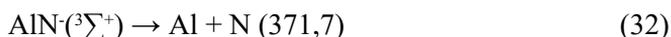
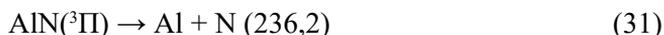
что равновесное давление азота, необходимое для термодинамической стабильности AlN, составляет при 3000 К не выше, чем 100 атм. Энергию связи для нитрида AlN оценивают на уровне 1110 кДж/моль. В работе [670] считают, что при давлении азота (N₂) в 1 атм AlN будет стабилен до температуры 3000 К, а при давлении азота 2·10⁴ атм граница стабильности нитрида алюминия (AlN) увеличивается на 1000 К.

Джена и др. [815, 816] теоретически исследовали эволюцию в связях кластеров Al_nN (n ≥ 6) в зависимости от геометрии электронной структуры кластеров. Получены энергия связи в данных кластерах и их потенциал ионизации (табл. 50).

Таблица 50. Энергия связи (средняя на атом), потенциал ионизации для кластеров Al_nN (n ≥ 6) (в кДж/моль) [815]

| Кластеры | Энергия связи | Потенциал ионизации |
|-------------------|---------------|---------------------|
| AlN | 133,98 | 587,51 |
| Al ₂ N | 252,54 | 755,69 |
| Al ₃ N | 275,68 | 740,06 |
| Al ₄ N | 252,54 | 703,65 |
| Al ₅ N | 242,91 | 644,85 |
| Al ₆ N | 232,29 | 624,61 |

В другой работе [816] Джена и др. теоретически изучили структуру и стабильность AlN и AlN^{*}. Для реакции 31, 32 основного состояния AlN и AlN^{*} получены энергии диссоциации (кДж/моль)



По другим данным, для реакции 31 получены 226,5 из 30 и 233,3 из 31.

Хуан Боо и др. [819] теоретически с использованием различных методов оценили структуры и общую энергию низколежащего основного электронного состояния молекул AlN₃, Al₃N и Al₂N₂, которые приведены в таблице 51.

Таблица 51. Общая энергия молекул AlN₃, Al₃N и Al₂N₂ для низколежащего состояния [819]

| Молекулы | Общая энергия (кДж/моль) |
|--------------------------------|--------------------------|
| AlN ₃ | -1696 |
| Al ₃ N | -3262 |
| Al ₂ N ₂ | -2480 |

Белбруно [830] с использованием теоретических методов изучил геометрию структур, энергии диссоциации и потенциалы ионизации кластеров нитридов алюминия Al_nN_n (n = 2-4). Результаты приведены в таблицах 52, 53.

Таблица 52. Энергии диссоциации для кластеров нитридов алюминия (для различных структур и электронных состояний) [830]

| Структуры | Реакции, электронные состояния | | Энергии диссоциации | |
|-----------|--------------------------------|--|---------------------|----------|
| | | | эв | кДж/моль |
| It | 33 | $Al_2N_2 \rightarrow 2Al-N(^3\Pi)$ | 4,93 | 475,21 |
| | 34 | $\rightarrow Al-N(^3\Pi) + Al-N(^1\Sigma^+)$ | 5,65 | 544,61 |
| IIs | 35 | $Al_2N_2 \rightarrow 2Al-N(^3\Pi)$ | 6,15 | 592,79 |
| | 36 | $\rightarrow 2Al-N(^1\Sigma^+)$ | 7,87 | 758,59 |
| | 37 | $\rightarrow N_2(^1\Sigma^+) + 2Al(^2P)$ | 2,17 | 209,17 |
| VIIs | 38 | $Al_3N_3 \rightarrow 3Al-N(^1\Sigma^+)$ | 12,70 | 1224,15 |
| | 39 | $\rightarrow Al-N(^1\Sigma^+) + Al_2N_2(^1A_{1g})$ | 6,60 | 636,17 |
| | 40 | $\rightarrow Al-N(^3\Pi) + Al_2N_2(^3B_{1u})$ | 5,60 | 539,78 |
| Xs | 41 | $Al_4N_4 \rightarrow 4Al-N(^1\Sigma^+)$ | 19,43 | 1872,86 |
| | 42 | $\rightarrow Al-N(^1\Sigma^+) + Al_3N_3(^1A'_1)$ | 6,72 | 647,74 |
| | 43 | $\rightarrow 2Al_2N_2(^1A_{1g})$ | 7,21 | 694,97 |
| | 44 | $\rightarrow 2Al_2N_2(^3B_{1u})$ | 6,64 | 642,92 |

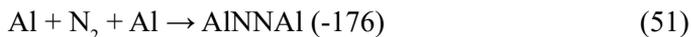
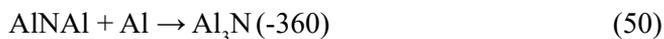
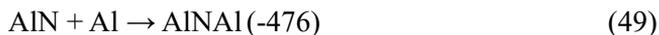
Таблица 53. Вертикальные потенциалы ионизации основных состояний кластеров нитридов алюминия [830]

| Молекулы, электронные состояния | Структуры | Потенциалы ионизации | |
|---------------------------------|-----------|----------------------|----------|
| | | эв | кДж/моль |
| $Al-N(^3\Pi)$ | | 8,89 | 856,91 |
| $Al_2N_2(^3B_{1u})$ | It | 9,50 | 915,71 |
| $Al_2N_2(^3B_{1u})$ | IIs | 8,00 | 771,12 |
| $Al_3N_3(^1A'_1)$ | VIIs | 8,18 | 788,47 |
| $Al_4N_4(^1A_{1g})$ | Xs | 7,96 | 767,26 |

Стамплф и др. [790] теоретическими методами для различных электронных конфигураций AlN рассчитали структуры и энергию связи, которая составляла 1276 кДж/моль.

Эндрюс и др. [813] с помощью методов пульсирующего лазера и инфракрасной спектроскопии исследовали спектры молекул, испаряющиеся с замороженных до 10¹К образцов смеси аргона, азота и порошков чистого алюминия. Главными продуктами в смеси была молекула AlN_3 , а также молекулы AlN_2 , Al_2N , Al_2N_2 , Al_3N . Рассчитаны и оценены с учетом различных структур энергии (в кДж/моль) ряда реакций:





Свихарт и др. [842] различными методами расчета получена для $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{AlN}_{(г)})$ величина в пределах от 520 до 646 кДж/моль. Рекомендована величина $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{AlN}_{(г)}) = 522 \pm 40$ кДж/моль.

Зородду и др. [729] рассчитали структуру, энергию образования для молекулы AlN. Для энтальпии образования молекулы AlN получена величина равная -3,642 ev. или -351 кДж/моль.

Кандалам и др. [719, 740, 741, 918, 919] использовали теорию функционала плотности для изучения структуры и химической связи различных кластеров AlN_2 , Al_2N , Al_2N_2 , Al_3N_3 , Al_nN_n ($n = 4,5,6$), Al_4N_2 , Al_6N_2 , Al_3N_2 , Al_5N_2 . Приведен потенциал ионизации молекулы Al_3N_3 , происходящий по реакциям, которые приведены в таблице 54.

Таблица 54. Потенциал ионизации и энергия диссоциации Al_3N_3 для различных реакций [719]

| № | Реакции | Al_3N_3 (eV) | Al_3N_3 (кДж/моль) |
|----|--|------------------------------|------------------------------------|
| 52 | $\text{Al}_3\text{N}_3 \rightarrow 3\text{Al} + 3\text{N}$ | 19,66 | 1895 |
| 53 | $\text{Al}_3\text{N}_3 \rightarrow 3\text{AlN}$ | 11,40 | 1099 |
| 54 | $\text{Al}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{N}_2 + \text{AlN}$ | 4,61 | 445 |
| 55 | $\text{Al}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{AlN}_2 + \text{Al}_2\text{N}$ | 1,46 | 141 |

В таблице 55 приведены энергии диссоциации для нейтральных молекул и ионов кластеров AlN_2 , Al_2N , Al_2N_2 нитридов алюминия. Для молекулы Al_3N_3 представлены на рисунках свыше пятнадцати разнообразных структур. Для молекул Al_4N_4 , Al_5N_5 , Al_6N_6 представлено на рисунках в работе [918] по три вида структур.

Таблица 55. Энергии диссоциации (eV и кДж/моль) для нейтральных молекул и ионов кластеров нитридов алюминия [741]

| № | Реакции | D_0° , eV | D° , кДж/моль |
|----|--|------------------|----------------------|
| 56 | $\text{AlN}_2 \rightarrow \text{Al} + \text{N}_2$ | 0,43 | 42,4 |
| 57 | $\text{AlN}_2 \rightarrow \text{AlN} + \text{N}$ | 7,55 | 744,5 |
| 58 | $\text{AlN}_2^+ \rightarrow \text{Al}^+ + \text{N}_2$ | 0,17 | 16,8 |
| 59 | $\text{AlN}_2^+ \rightarrow \text{AlN}^+ + \text{N}$ | 9,51 | 937,7 |
| 60 | $\text{Al}_2\text{N} \rightarrow \text{Al} + \text{AlN}$ | 5,24 | 516,7 |
| 61 | $\text{Al}_2\text{N} \rightarrow \text{Al}_2 + \text{N}$ | 6,22 | 613,3 |
| 62 | $\text{Al}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{Al}^+ + \text{AlN}$ | 3,30 | 325,4 |

Продолжение таблицы 55

| № | Реакции | D° , eV | D° , кДж/моль |
|----|--------------------------------------|------------------|------------------------|
| 63 | $Al_2N^+ \rightarrow Al_2^+ + N$ | 4,37 | 430,1 |
| 64 | $Al_2N_2 \rightarrow Al_2 + N_2$ | 0,76 | 74,9 |
| 65 | $Al_2N_2 \rightarrow Al + AlN_2$ | 2,09 | 206,1 |
| 66 | $Al_2N_2 \rightarrow Al_2N + N$ | 4,31 | 424,9 |
| 67 | $Al_2N_2 \rightarrow AlN + AlN$ | 6,80 | 670,5 |
| 68 | $Al_2N_2^+ \rightarrow Al_2^+ + N_2$ | -0,16 | -15,8 |
| 69 | $Al_2N_2^+ \rightarrow Al + AlN_2^+$ | 1,34 | 132,1 |
| 70 | $Al_2N_2^+ \rightarrow Al_2N^+ + N$ | 5,23 | 515,7 |
| 71 | $Al_2N_2^+ \rightarrow AlN + AlN^+$ | 8,10 | 798,7 |
| 72 | $Al_2N^+ \rightarrow Al + AlN^+$ | 5,62 | 554,1 |

В таблице 56 приведены энергии диссоциации различных кластеров для Al_nN_n ($n = 4-6$) [918].

Таблица 56. Энергия связи на атом (B.E. Per atom) и энергия диссоциации различных кластеров для Al_nN_n ($n = 4-6$) [918]

| № | Реакции | M = Al | |
|----|---|--------|----------|
| | | (eV) | кДж/моль |
| 73 | M_4N_4 - - B.E. Per atom | 3,63 | 358 |
| 74 | $M_4N_4 \rightarrow 2M_2N_2$ | 4,47 | 441 |
| 75 | $M_4N_4 \rightarrow M_3N_3 + MN$ | 6,65 | 656 |
| 76 | $M_4N_4 \rightarrow 2M_2N + N_2$ | 3,31 | 328 |
| 77 | $M_4N_4 \rightarrow 2MN_2 + M_2$ | 6,88 | 678 |
| 78 | $M_4N_4 \rightarrow M_2N + MN_2 + MN$ | 8,11 | 800 |
| 79 | M_5N_5 - - B.E. Per atom | 3,73 | 368 |
| 80 | $M_5N_5 \rightarrow M_4N_4 + MN$ | 5,47 | 539 |
| 81 | $M_5N_5 \rightarrow M_3N_3 + M_2N_2$ | 5,33 | 526 |
| 82 | $M_5N_5 \rightarrow M_2N_2 + 3MN$ | 16,74 | 1651 |
| 83 | $M_5N_5 \rightarrow 2M_2N + N_2 + MN$ | 8,78 | 866 |
| 84 | $M_5N_5 \rightarrow 2MN_2 + MN + M_2$ | 12,35 | 1218 |
| 85 | $M_5N_5 \rightarrow 2M_2N + MN_2 + N$ | 11,10 | 1095 |
| 86 | M_6N_6 - - B.E. Per atom | 4,05 | 399 |
| 87 | $M_6N_6 \rightarrow M_4N_4 + M_2N_2$ | 7,27 | 717 |
| 88 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_3N_3$ | 9,30 | 917 |
| 89 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_2N + M_2 + 2N_2$ | 11,34 | 1118 |
| 90 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_2N + M_2N_2 + N_2$ | 10,59 | 1044 |
| 91 | $M_6N_6 \rightarrow 2MN_2 + M_2N_2 + M_2$ | 14,15 | 1395 |
| 92 | $M_6N_6 \rightarrow 3M_2N_2$ | 11,74 | 1158 |
| 93 | $M_6N_6 \rightarrow M_3N_3 + MN$ | 8,60 | 848 |

Наиболее устойчивыми оказались изомеры димерных молекул Al_2N_2 (при диссоциации на Al_2 и N_2), которые имеют ромбическую структуру. Показано, что в исследуемых кластерах существует сильная связь между N-N, но прочность которой уменьшается с увеличением числа атомов алюминия и степени ионности. Во всех кластерах существование связи N-N ослабляет связи алюминий-азот.

Джейкоб и др. [834] рассмотрели способы получения чистых нитридов ряда химических элементов, в том числе AlN , с использованием NH_3 и NH_4 из оксидов, сульфидов и хлоридов. Даны графически многочисленные реакции и ΔG°_T (кДж/моль) взаимодействия для синтеза нитридов AlN , InN , BN , VN , TiN , GaN , CrN , Si_3N_4 , ZrN , HfN , Th_3N_4 .

Бу Хайшун и др. [728] теоретическим методом исследовали геометрическую структуру и термодинамическую устойчивость кластеров $(AlN)_n^+$ и $(AlN)_n^-$, где $n = 1-15$. Рассчитаны потенциалы ионизации названных кластеров. Даны рисунки структур исследованных кластеров нитридов алюминия. Общая энергия (E_T (а. у.)) для кластеров $(AlN)_4^+$ и $(AlN)_4^-$ и для различных структур составила: E_T (а. у.) $(AlN)_4^- = -1188,80$; E_T (а. у.) $(AlN)_4^+ = -1188,30$; для $(AlN)_{10}$ потенциал ионизации составил 9,14 э.в. В таблице 57 приведены начальная энергия, теплоемкость и стандартная энтропия для всех изученных анионов и катионов кластеров нитридов алюминия. Показано, что кластеры со структурой с четным числом ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) более стабильны.

Таблица 57. Термодинамические свойства для $(AlN)_n^+$ и $(AlN)_n^-$ [728]

| Кластеры, положительные | | Zero point energy/ kJ·mol | Thermal capacity/ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | Standart entropy/ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | Кластеры, отрицательные | | Zero point energy/ kJ·mol | Thermal capacity/ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | Standart entropy/ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ |
|-------------------------|-----|------------------------------|---|---|-------------------------|-----|------------------------------|---|---|
| AlN^+ | 1c | 3,179 | 25,72 | 222,06 | AlN^- | 1a | 5,371 | 22,89 | 218,04 |
| $Al_2N_2^+$ | 2c | 18,917 | 57,34 | 288,27 | $Al_2N_2^-$ | 2a | 18,030 | 55,94 | 289,95 |
| $Al_3N_3^+$ | 3c | 31,946 | 89,96 | 351,43 | $Al_3N_3^-$ | 3a | 36,190 | 87,43 | 332,95 |
| $Al_4N_4^+$ | 4c | 50,384 | 124,56 | 388,30 | $Al_4N_4^-$ | 4a | 55,041 | 117,29 | 327,42 |
| $Al_5N_5^+$ | 5c | 72,588 | 149,33 | 395,17 | $Al_5N_5^-$ | 5a | 69,644 | 153,30 | 398,79 |
| $Al_6N_6^+$ | 6c | 87,026 | 176,56 | 398,93 | $Al_6N_6^-$ | 6a | 89,996 | 181,29 | 404,00 |
| $Al_7N_7^+$ | 7c | 107,663 | 212,93 | 462,03 | $Al_7N_7^-$ | 7a | 106,828 | 214,30 | 440,89 |
| $Al_8N_8^+$ | 8c | 129,717 | 239,32 | 468,21 | $Al_8N_8^-$ | 8a | 125,314 | 244,90 | 466,97 |
| $Al_9N_9^+$ | 9c | 146,781 | 272,11 | 495,44 | $Al_9N_9^-$ | 9a | 141,645 | 279,11 | 496,24 |
| $Al_{10}N_{10}^+$ | 10c | 156,122 | 295,76 | 510,29 | $Al_{10}N_{10}^-$ | 10a | 159,052 | 310,26 | 525,57 |
| $Al_{11}N_{11}^+$ | 11c | 183,240 | 334,38 | 568,58 | $Al_{11}N_{11}^-$ | 11a | 179,704 | 338,54 | 574,68 |
| $Al_{12}N_{12}^+$ | 12c | 196,971 | 361,68 | 592,44 | $Al_{12}N_{12}^-$ | 12a | 197,996 | 369,78 | 591,48 |
| $Al_{13}N_{13}^+$ | 13c | 198,157 | 424,23 | 649,83 | $Al_{13}N_{13}^-$ | 13a | 211,878 | 405,78 | 633,23 |
| $Al_{14}N_{14}^+$ | 14c | 236,971 | 430,23 | 665,82 | $Al_{14}N_{14}^-$ | 14a | 231,198 | 436,56 | 658,15 |
| $Al_{15}N_{15}^+$ | 15c | 254,623 | 471,52 | 706,69 | $Al_{15}N_{15}^-$ | 15a | 251,721 | 464,12 | 689,41 |

Косталес и др. [498, 505] расчетным путем исследовали геометрическую и электронную структуру нейтральных атомных кластеров нитридов алюминия: AlN , Al_2N_2 , Al_3N_3 [505]; Al_4N_4 , Al_5N_5 , Al_6N_6 [498].

Седмидуский и др. [822] расчетными методами определили энтальпию образования, показанную в таблице 95 (см. в сравнительной характеристике), и энергию связи нитрида алюминия, которая составила -1104 кДж/моль. Не объяснено, почему эта величина имеет отрицательное значение – таблица 94 (см. в сравнительной характеристике).

Ма Вен-чин и др. [504] расчетным путем в квантово-химическом приближении изучили геометрическую, электронную структуру и некоторые термодинамические параметры кластеров нитридов алюминия Al_mN ($m = 2-9$). Полученные результаты приведены в таблице 58.

Таблица 58. Общая энергия и термодинамические параметры для основного состояния структуры кластеров Al_mN [504]

| Structure | | E_r (a.u.) | E_z /kJ·mol ⁻¹ | C_v /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | S^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | E_m /kJ·mol ⁻¹ | IP(kJ·mol ⁻¹) |
|-----------|---|--------------|-----------------------------|---|---|-----------------------------|---------------------------|
| Al_2N | a | -539,59 | 10,79 | 43,34 | 262,69 | 718,02 | 774,57 |
| Al_3N | b | -782,10 | 14,73 | 60,40 | 299,37 | 1082,01 | 720,17 |
| Al_4N | c | -1024,52 | 13,76 | 88,69 | 362,00 | 1202,47 | 578,47 |
| Al_5N | d | -1266,94 | 21,24 | 105,73 | 408,97 | 1348,65 | 561,92 |
| Al_6N | e | -1509,39 | 22,43 | 132,96 | 432,90 | 1556,76 | 558,64 |
| Al_7N | f | -1751,86 | 26,78 | 153,77 | 455,63 | 1833,89 | 596,46 |
| Al_8N | g | -1994,28 | 29,67 | 178,69 | 504,70 | 1960,64 | 539,19 |
| Al_9N | h | -2236,74 | 32,69 | 201,70 | 533,90 | 2206,52 | 570,80 |

Показано, что наиболее высокую устойчивость имеют кластеры Al_2N и Al_3N .

Львов и др. [224, 780, 786] с помощью теоретических подходов с применением II и III законов определили давление пара и энтальпию разложения $AlN_{(r)}$ по реакции



Результаты приведены в таблице 59.

Таблица 59. Термодинамические данные для реакции 94 [224, 780, 786]

| T, K | P, атм | α | $\Delta H_{r,0}$, кДж/моль | | |
|------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-----------|--------|
| | | | II закон | III закон | теория |
| 1700 | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | 494 | 502 | 489 |

Аверкиев и др. [473] с использованием неэмпирических расчетов и методом фотоэлектронной спектроскопии исследовали структуру и химические связи в кластерах нитридов Al_6N^- и Al_6N .

Лианг и др. [105] на основе квантово-химических расчетов для основных и низших возбужденных состояний определили функции потенциальной

энергии и термодинамические свойства молекулы AlN, которые приведены в таблице 60.

Таблица 60. Термодинамические функции молекулы AlN для основного и низкого возбужденного состояния [105]

| Т/К | | 298,15 | 398,15 | 498,15 | 598,15 | 698,15 | 798,15 | 898,15 |
|-----------------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| AlN(X ³ Σ) | H/(kJ·mol ⁻¹) | 4,64 | 5,04 | 5,58 | 6,19 | 6,86 | 7,57 | 8,30 |
| | S/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | 10,27 | 11,43 | 12,62 | 13,75 | 14,79 | 15,73 | 16,41 |
| AlN(a ¹ Σ) | H/(kJ·mol ⁻¹) | 5,67 | 5,94 | 6,36 | 6,87 | 7,46 | 8,11 | 8,79 |
| | S/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | 0,53 | 1,32 | 2,24 | 3,19 | 4,10 | 4,96 | 5,77 |
| AlN(X ³ Σ) | ΔH ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | 426,67 | 423,05 | 420,50 | 415,88 | 412,17 | 408,35 | 404,39 |
| | ΔS ⁰ /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | -113,77 | -124,05 | -132,01 | -138,60 | -144,34 | -149,46 | -154,31 |
| | ΔG ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | 460,59 | 472,44 | 486,26 | 498,78 | 512,94 | 527,64 | 542,98 |
| AlN(a ¹ Σ) | ΔH ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | 46,16 | 42,41 | 39,74 | 35,02 | 31,23 | 27,35 | 23,34 |
| | ΔS ⁰ /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | -123,51 | -134,16 | -142,39 | -149,16 | -155,03 | -160,23 | -164,95 |
| | ΔG ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | 82,98 | 95,83 | 110,67 | 124,24 | 139,46 | 155,24 | 171,49 |

Ли Нан и др. [766] с помощью квантово-химического изучения нашли новый перспективный лиганд-изомер Al₃N. Для энтальпии реакции 95 получена величина 51,5 кДж/моль.



Энергия Гиббса для реакции 95 составила ΔG_{r,298}(95) = -0,42 кДж/моль.

Эндрюс и др. [859] с помощью лазера и инфракрасной спектроскопии изучали взаимодействие паров алюминия и молекул NO. Найдены молекулы AlON, AlNO.

По данным работы [141], теплота образования AlN_(г), полученная калориметрическим методом, составила, по данным справочника [27], ΔH_{f,298}⁰(AlN_(г)) = -319 ± 30 кДж/моль. По данным работы [822], ΔH_{f,298}⁰(AlN_(г)) = -310,56 кДж/моль.

Из приведенного выше обзора по исследованию испарения в системе Al-N следует отметить, что более надежные экспериментальные результаты по давлению пара над AlN получены в работе [77] методом Кнудсена и в работе [76] методом Лангмюра; термодинамические характеристики газообразных молекул AlN_(г), Al₂N_(г), Al₂N_{2(г)} подробно исследованы в работах [704, 818, 828] (парциальные давления пара названных молекул не приводятся).

Система галлий-азот

В системе галлий-азот в конденсированном состоянии образуется GaN с T_{пл} = 2673 К [26, 58, 99, 140, 154, 162, 164, 210, 222, 225, 226, 235, 250, 251, 252, 390, 391, 456, 467, 489, 490, 507, 619, 620, 673, 1212, 1213, 1257, 1272, 1343, 1421]. Сообщается о существовании триазида Ga(N₃)₂ [58], кластера Ga₂₄N₂₄ [1273].

Испарение Ga

Пар над $\text{Ga}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{Ga}_{(г)}$. Давление пара Ga при комнатной температуре (298 К) составляет $1,1 \cdot 10^{-41}$ атм; в точке плавления (302,9 К) галлий не испаряется, его давление пара равно $6,45 \cdot 10^{-41}$ атм, а 1 атм достигается при 2478 К. Заметно жидкий галлий начинает испаряться при температуре выше 1300 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| T, К | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P(\text{Ga}) \cdot 10^{-4}$, атм | 0,098 | 0,556 | 2,52 | 9,36 | 30,4 | 85,3 | 214 |
| $\Delta H_{\text{ис}}^{\circ}$, кДж/моль | 264,34 | 263,97 | 263,59 | 263,13 | 262,71 | 262,25 | 261,75 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Ga}_{(г)}) = 270,74$ кДж/моль [27].

Скорость испарения галлия при комнатной температуре составляет $23,592 \cdot 10^{-41}$, в точке плавления (302,9 К) становится равной $137,209 \cdot 10^{-41}$, а в точке кипения (2474 К) достигает $7,437$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения галлия для области температур 1300-1900 К выражается зависимостью $\lg(W) = -13408/T + 6,32$.

Диссоциация и испарение в системе галлий-азот

Впервые Джонсон и др. [83] показали, что при температурах ниже 1000 К продуктами разложения GaN был жидкий галлий и азот. Нитрид галлия получали с помощью реакции металлического галлия с газообразным аммонием при температурах 1170-1270 К.

Джиза и др. [162] показали, что GaN разлагается при давлении азота 1 атм и температуре 1273 К.

Пич и др. [564] показали, что нитрид галлия GaN диссоциирует по реакции (103) с давлением азота ($P(\text{N}_2) = 1$ атм) около 1060 К (рис. 9, точка 25).

Хахн и др. [137] впервые методом калориметрии получили энтальпию образования $\text{GaN}_{(г)}$ равную $-104,1 \pm 4$ кДж/моль, с помощью которой рассчитали давление азота над $\text{GaN}_{(г)} + \text{Ga}_{(ж)}$ (рис. 9, точка 6), которое при 1350 К составило 0,1 атм.

Впервые Маргрейв и др. [30] расчетным методом оценили энергию диссоциации газообразной молекулы $\text{GaN}_{(г)}$, которая составляла $D(\text{GaN}) = 300-518$ кДж/моль. По оценке работы [99] $D(\text{GaN}) = 945$ кДж/моль, что в два раза превышает расчетные данные [30].

Сайм и Маргрейв [84] методом потока исследовали испарения галлия и его нитрида в интервале температур 1170-1430 К. Исследование проводилось в фарфоровых тиглях. В качестве газов-носителей использовали чистые азот и гелий. Показано, что $\text{GaN}_{(г)}$ сублимирует с одинаковой скоростью как в азоте, так и в гелии. В таблице 61 и на рис. 9 (прямая 2) приведены экспериментальные результаты.

В работе [84] пришли к выводу, что $\text{GaN}_{(г)}$ сублимирует преимущественно в виде полимеров $\text{GaN}_{x(г)}$, однако прямых доказательств этого нет.

Таблица 61. Испарение GaN_(т) [84]

| Т, К | Поток газа | Расход, мл/мин | Потеря веса, г | P _{общ.} , атм |
|------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| 1170 | N ₂ | 17 | 0,0008 | 4,8·10 ⁻⁵ |
| 1170 | N ₂ | 58 | 0,0005 | |
| 1353 | N ₂ | 50 | 0,0178 | 5,4·10 ⁻⁴ |
| 1353 | N ₂ | 75 | 0,0309 | |
| 1353 | He | 200 | 0,0423 | |
| 1420 | N ₂ | 22 | 0,0247 | 1,7·10 ⁻³ |
| 1430 | N ₂ | 36 | 0,0562 | |

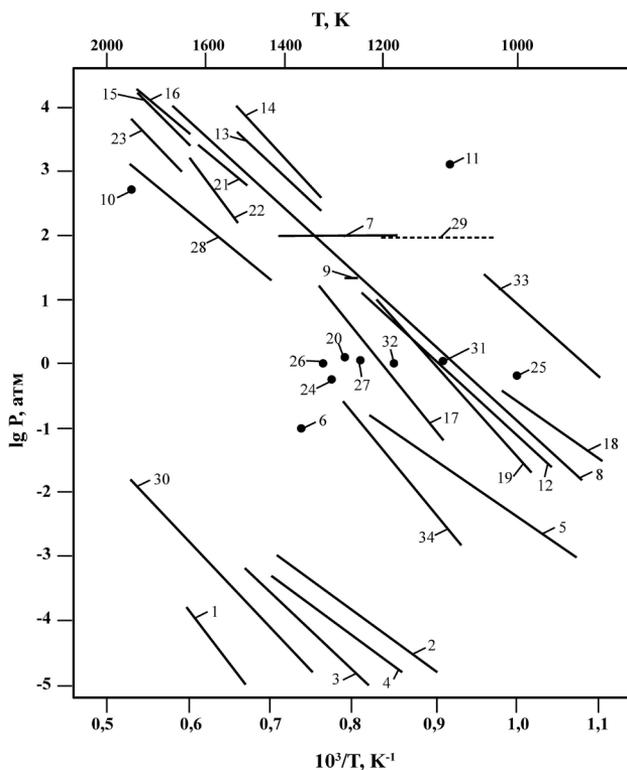


Рис. 9. Температурная зависимость давления пара над нитридами галлия:

1. P (общ.), метод Лангмюра [89]; 2. P (общ.), метод потока [84];
3. P (общ.), метод Кнудсена, ($\Phi_{эфф.з. отв.} = 2,5$ мм) [89];
4. P (общ.), метод Кнудсена, ($\Phi_{эфф.з. отв.} = 1$ мм) [89]; 5. P (N₂) над (GaN_(т) + Ga_(ж)) [85];
6. P (N₂) над (GaN_(т) + Ga_(ж)) [137]; 7. P (N₂) над (GaN_(т) + Ga_(ж)) [131]; 8. P (N₂), расчет [90];
9. P (N₂), по потере веса [142]; 10. P (N₂) [138 (взято из [90])]; 11. P (N₂) [140 (взято из [90])];
12. P (N₂), расчет [101]; 13. P (N₂), при диссоциации GaN [148];
14. P (N₂), при образовании GaN [148]; 15. P (N₂), при диссоциации GaN [149, 150, 180];
16. P (N₂), при образовании GaN [149, 150, 180]; 17. P (N₂), расчет [100]; 18. P (N₂), расчет [151];
19. P (N₂), метод гравиметрии [145]; 20. P (N₂) [163]; 21. P (N₂) [178]; 22. P (N₂) [165];
23. P (N₂) [549]; 24. P (N₂) [289]; 25. P (N₂) [564]; 26. P (N₂) [739];
27. P (N₂), при диссоциации GaN [139]; 28. P (N₂) [90]; 29. P (N₂) [239];
30. P⁰ (Ga), при диссоциации Ga_(ж) [27]; 31. P (N₂) [93]; 32. P (N₂) [102]; 33. P (N₂) [174];
34. P (N₂) [174].

Лоренц и др. [85] статическим методом в области температур 870-1273К исследовали давление азота при диссоциации нитрида галлия. Нитрид нагревали в графитовом тигле. Давление азота измерялось манометрически. Показано, что $\text{GaN}_{(т)}$ при 850 К заметно диссоциирует, а при 1300 К давление азота достигает 1 атм. В таблице 62 и на рис. 9, прямая 5 приведены экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации $\text{GaN}_{(т)}$ по данным [85].

Таблица 62. Экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации $\text{GaN}_{(т)}$ [85] (взято из графических данных работы [90])

| Т, К | $P_{(N_2)}$, атм | Т, К | $P_{(N_2)}$, атм |
|------|---------------------|------|----------------------|
| 889 | $9,0 \cdot 10^{-4}$ | 1228 | $4,74 \cdot 10^{-2}$ |
| 963 | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | 1268 | $6,3 \cdot 10^{-1}$ |
| 1085 | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | 1873 | 700 |

Гордиенко и др. [87] впервые методом масс-спектрометрии исследовали состав пара над нитридом галлия (состава $\text{GaN}_{0,98}$) в области температур 1000-1150 К. Испарение проводили из танталовых тиглей. В масс-спектре найдены ионы Ga^+ , GaN^+ и Ga_2N_2^+ , относительные интенсивности которых приведены в таблице 63.

Таблица 63. Результаты измерений ионных токов в зависимости от температуры и напряжения ионизации [87]

| Т, К | Напряжение ионизации, в | $I_{\text{GaN}^+}/I_{\text{Ga}^+}$ | $I_{\text{Ga}_2\text{N}_2^+}/I_{\text{Ga}^+}$ |
|------|-------------------------|------------------------------------|---|
| 1000 | 80 | 0,59 | - |
| 1150 | 80 | 0,58 | 0,08 |
| 1150 | 28 | 1,12 | 0,13 |
| 1150 | 18 | 2,02 | 0,33 |

Сделан вывод, что нитрид галлия GaN испаряется в основном в виде молекул $\text{GaN}_{(т)}$ и $\text{Ga}_2\text{N}_{2(т)}$. Это заключение авторов работы [87] при последующих исследованиях состава пара над GaN [88, 89, 91] не подтвердилось.

Мунир и Сирси [89] провели комплексное исследование процесса испарения нитрида галлия. Использовались методы высокотемпературной масс-спектрометрии, торзионно-эффузионный метод Кнудсена и торзионного метода Ленгмюра. Используемый в исследованиях нитрид галлия содержал 82,98 Ga и 16,14 N (масс.%). Масс-спектрометрические исследования проводились в области температур 1120-1320 К. Применялись графитовые эффузионные ячейки, помещенные внутри больших титановых ячеек, с крышкой и с эффузионным отверстием до 3 мм в диаметре. Диаметр эффузионного отверстия графитовой ячейки составляет 1 мм. В масс-спектре найдены ионы N_2^+ , Ga^+ , а также Ga_2^+ и Ga_2O^+ . Содержание ионов Ga_2^+ и Ga_2O^+ было менее 2% по отношению к ионам Ga^+ . Показано, что в паре над $\text{GaN}_{(т)}$ присутствуют в основном атомы $\text{N}_{2(т)}$ и $\text{Ga}_{(т)}$. Торзионно-эффузионные ис-

следования проведены в интервале температур 1160-1450 К при использовании камер Кнудсена из графита с диаметрами эффузионных отверстий 1 мм и 2,5 мм. Результаты исследований по давлению пара приведены графически и в таблице 64. Например, при диаметре эффузионного отверстия 2,5 мм общее давление пара составляет 10^{-5} атм при 1212 К и 10^{-4} атм при 1356 К. При диаметре эффузионного отверстия 1 мм давление пара составляло 10^{-5} атм при 1124 К и 10^{-4} атм при 1290 К. Из рис. 9 (прямые 1, 3, 4) видно, что давление пара над $\text{GaN}_{(г)}$ тем ниже, чем больше отверстия истечения испарительных камер, испарение происходит при меньших условиях равновесия.

Таблица 64. Давление пара над $\text{GaN}_{(г)}$ [89]

| Т, К | $\varnothing = 2,5$ мм Р, атм | Т, К | $\varnothing = 2,5$ мм Р, атм |
|------|----------------------------------|------|----------------------------------|
| 1212 | 10^{-5} | 1124 | 10^{-5} |
| 1356 | 10^{-4} | 1290 | 10^{-4} |

Авторы [89] полагали, что в условиях, более близких к равновесным, нитрид галлия испаряется по реакциям (до температур 1150 К)



а при значительных отклонениях процесса испарения $\text{GaN}_{(г)}$ от равновесного по схеме



Из графических данных по давлению пара над $\text{GaN}_{(г)}$ для разных диаметров эффузионных отверстий получены уравнения температурных зависимостей в виде: для $\varnothing = 1$ мм – $\lg P_{(общ.)}$, атм = $-9096/T + 3,09$, а для $\varnothing = 2,5$ мм – $\lg P_{(общ.)}$, атм = $-11106/T + 4,11$. По данным зависимостям на рис. 9 (прямые 3, 4) приведены соответствующие прямые.

Торсионно-лангмюровские исследования проведены в области 1166-1428 К. Результаты по давлению пара приведены в виде температурной зависимости $P(\text{атм}) \lg P = -15923/T + 5,699$, так как $P_{(Ga)} = 2P_{(N_2)} \sqrt{M_{(Ga)}/M_{(N_2)}}$, но для реакции (97) имеем $\lg K = -47769/T + 16,239$. Для реакций (96) энтальпия составляет $\Delta H_{1300}^{\circ}(96) = 218,6$ ккал/моль.

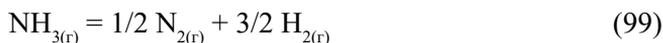
Шунмейкер и др. [88] изучали испарение нитрида галлия по потере веса и торсионно-эффузионными методами в области 1150-1270 К. Использовались эффузионные камеры с диаметрами отверстий (см): 0,23; 0,121; 0,08. Однако количественных данных по давлению пар над нитридом галлия в работе [88] не получено. Масс-спектрометрические исследования работы [88] показали, что в паре присутствует только молекулярный азот, и сделано заключение, что $\text{GaN}_{(г)}$ разлагается по схеме (96). В работе [88] изучено влияние добавок Ga и In на процесс диссоциации $\text{GaN}_{(г)}$. Показано, что добавки Ga и In являются катализаторами для процесса диссоциации GaN .

Мак Чисней и др. [93] графически приводят оценочные области стабильности нитрида GaN от давления азота, которое приведено в таблице 65. Это давление совпадает с аналогичными результатами работы [90] (рис. 9, прямая 31).

Таблица 65. Диаграмма стабильности GaN [93]

| Т, К | 1260 | 1900 | 3000 |
|-------------------------|------|-----------------|-----------------|
| P(N ₂), атм | 1 | 10 ³ | 10 ⁵ |

Турмонд и др. [90, 131] впервые измерили равновесное давление азота над GaN и рассчитали это давление при температурах 1073, 1473, 1973 К, которое соответственно равно 1 атм, 1000 атм, 100000 атм. Экспериментальные результаты по равновесному давлению N₂ над GaN и Ga получены из реакций (98, 99) с взаимодействием водорода с GaN:



Сочетание реакции 98, 99 дает искомую реакцию



Давление NH₃ с реакции GaN_(т) и H_{2(г)} определялось экспериментально в области от 1198 К до 1448 К. Это позволило получить давление азота над GaN_(т) + Ga_(ж). По расчетным данным работы [90] нами получена (из графических данных) температурная зависимость давления азота при диссоциации над GaN_(т) + Ga_(ж) для области 950-1900 К по реакции 100 в виде lgP(N₂, атм) = -16800/T + 16. Это уравнение определяет верхнюю границу давления азота при диссоциации GaN_(т). В работе [90] приведены графически сводные данные работ [85, 90, 131, 137, 138, 140, 142] по давлению азота при диссоциации системы GaN_(т) + Ga_(ж) (рис. 9, прямая 8).

Грох и др. [91] исследовали испарение GaN_(т) в области 1073-1300 К с помощью метода гравиметрии в вакууме. Препарат нагревали в кварцевой трубе, которая соединялась с камерой масс-спектрометра. В таком сочетании прибор мог фиксировать только газообразные атомы, молекулы. Были найдены ионы азота N₂⁺. После охлаждения установки на холодных участках кварцевой трубы найден металлический галлий. Обнаружено, что процесс диссоциации GaN_(т) идет по реакции 97 с теплотой в 312,3 кДж/моль.

Моримото [163] по потере веса и с помощью микроскопа установил, что GaN разлагается при 1273 К и давлении азота при 1 атм (см. рис. 9, точка 20).

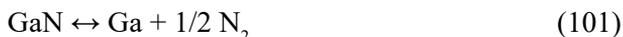
Демиденко и др. [152, 153] калориметрическим методом в области 55-330 К определили низкотемпературную теплоемкость, энтропию и энтальпию нитрида галлия (табл. 66).

Таблица 66. Термодинамические характеристики GaN [152, 153]

| Нитрид | T, К | $H^\circ_T - H^\circ_0$, Дж/моль | S°_T , Дж/(моль·град) | $(G^\circ_T - H^\circ_0)$, Дж/(моль·град) |
|--------|--------|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| GaN | 298.15 | 5830 | 36.9 | 17.13 |

Мадар и др. [148, 739] использовали при изучении разложения и образования $GaN_{(т)}$ сосуд с внутренним нагревом до температур 1520 К и возможностью выдерживать давление 10 kbars. Давление экспериментального $N_{2(г)}$ варьировалось от 1 атм при 1110 К до 10000 атм при 1520 К. Образцы до и после экспериментов исследовались с помощью микроскопа. Полученные результаты по давлению диссоциации азота при диссоциации GaN в работе [148] приведены графически (см. рис. 9, прямые 13, 14), которые близки к результатам по давлению азота работы [90].

В таблице 67 приведены давления азота и температуры, при которых реакция



протекает в одну или другую сторону.

Таблица 67. Давление азота при диссоциации или образовании GaN [148]

| T, К | 1270 | 1370 | 1420 | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| $P(N_2)$, атм | $5 \cdot 10^2$ | $2 \cdot 10^3$ | $7 \cdot 10^3$ | Образование GaN |
| $P(N_2)$, атм | 10^2 | $8 \cdot 10^2$ | 10^3 | Разложение GaN |

Из графических данных для реакции 101 получены в зависимости от температуры границы давления азота при образовании и разложении GaN. Для области 1200-1470 К при разложении GaN в виде $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -12315/T + 11,7$ (рис. 9, прямая 13). Для области 1200-1570 К при образовании GaN в виде $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -12562/T + 12,55$ (рис. 9, прямая 14)

Гиллессен и др. [239] изучали образование нитрида галлия в автоклавах, используя смесь 99% N_2 – 1% HCl при давлении от 40-130 атм в области температур от 1000-1300 К. Полученные образцы исследовались рентгеновским методом. На рис. 9 (прямая 29) показаны экспериментальные результаты получения $GaN_{(т)}$ при 100 атм и области температур 1000-1370 К.

Фуртадо и др. [142] по потере веса и изменению веса образцов GaN показали, что нитрид галлия в области 1023-1343 К начинает разлагаться при 1 атм азота (рис. 9, прямая 9).

Карпинский и др. [149, 150, 180] изучили равновесное давление азота над смесью Ga-GaN при давлениях азота до 60 кбар и температурах до 2570 К. При равновесных исследованиях использовали образцы GaN в виде порошков, которые помещали в тигли, изготовленные из BN или Al_2O_3 . Предварительно система вакуумировалась. В таблице 68 и на рис. 9 (прямые 15, 16) приведены экспериментальные результаты по поведению образцов GaN при различных давлениях азота

и температурах, когда образцы нитрида галлия стабильны и когда они диссоциируют на Ga + N₂. Полученные образцы исследовались рентгенографически.

Таблица 68. Стабильность образцов нитрида галлия в зависимости от давления и температуры [149]

| P(N ₂), атм | Т, К Стабилен GaN | Т, К Не стабилен GaN |
|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| 20000 | 1860 | 1960 |
| 14500 | 1805 | 1905 |
| 10000 | 1750 | 1850 |
| 7000 | 1620 | 1800 |
| 3500 | 1585 | 1645 |
| 1500 | 1450 | 1510 |
| 100 | 1340 | 1390 |

Из таблицы 68 и рис. 9 видно, при каких условиях GaN стабилен и нестабилен, т.е. диссоциирует на Ga и N₂.

Грегори и др. [178] использовали растворение азота в жидком галлии. Образцы галлия помещали в тигель из BN и под высоким давлением ($1,3 \cdot 10^3 \div 1,4 \cdot 10^4$ атм) при температурах 1473-1853 К исследовали образование GaN. На рис. 9 (прямая 21) приведены давления азота при 1470-1700 К. Позже Грегори и др. [165, 549] в области температур 1633-1673 К изучали образование GaN_(т) при давлении азота $9,5 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^4$ атм. Давление азота при образовании GaN_(т) приведено на рис. 9 (прямая 23).

Амбачер и др. [102] методом масс-спектрометрии изучали термическую стабильность нитрида галлия и адсорбцию газов на его поверхности. Исследования образцов проводилось в кварцевой трубе при вакууме менее $2 \cdot 10^{-8}$ mbar при температурах до 1300 К. Исследовались парциальные давления H₂, H₂O, CO, CH_x, C_xH_y, N, N₂, NH_x и их временная зависимость. Давление азота в 1 атм при диссоциации GaN достигается при температуре 1170 К (рис. 9, точка 32). Найдено, что точка плавления GaN составляет 2791 К. Из экспериментальных данных в работе [102] найдена энергия связи в молекуле GaN, которая равна 379 кДж/моль.

Лейтнер и др. [174] на основе литературных термодинамических данных для нитрида галлия методом расчета получили две зависимости давления азота при диссоциации GaN. Первое уравнение зависимости давления азота при диссоциации GaN в виде (см. рис. 9, прямая 33) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11953/T + 12,999$ получено при использовании теплоты образования $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{GaN}_{(т)}) = -110$ кДж/моль и $S_{298}^\circ(\text{GaN}_{(т)}) = 29,7$ Дж/(моль·град). Второе уравнение зависимости давления азота при диссоциации GaN_(т) в виде (см. рис. 9, прямая 34) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -15957/T + 12,07$ получено при использовании $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{GaN}_{(т)}) = -150$ кДж/моль и $S_{298}^\circ(\text{GaN}_{(т)}) = 36$ Дж/(моль·град).

Брандт и др. [97] изучали равновесие между поверхностью кубического GaN и измененной поверхностью образцов после воздействия плазменным лучом. Оценена энергия разложения GaN на уровне 2,69 э.в.

Поровски и др. [670] получали монокристаллы GaN из растворенного азота в жидком галлии в специальной установке при температурах 1670-1870 К и давлении $1,5 \cdot 10^4$ атм. Эксперимент длился 40-50 часов. Показано, что при давлении азота (N_2) 1 атм, GaN будет не стабилен до температур 1200 К, а выше 1200 К становится стабильным. При давлении $2 \cdot 10^4$ атм границы стабильности GaN увеличиваются на 800 К. Оцененная энергия связи в молекуле GaN составила 880 кДж/моль.

Писч и др. [564] изучали влияние жидкого галлия на процесс разложения GaN с помощью оптического микроскопа при температуре 1070 К и давлении смеси $N_2 + H_2$ в 1 атм. Образцы в смеси GaN + Ga находились в тиглях их нитрида бора. Энергия активации для реакции



составила 379 кДж/моль. На рис. 9 (точка 25) показаны результаты, когда смесь $\text{GaN}_{(r)} + 2\text{Ga}_{(ж)}$ начинает разлагаться по реакции

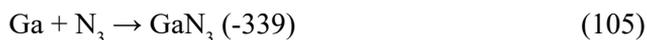


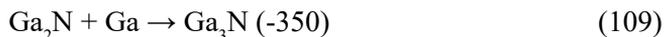
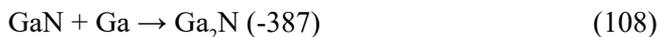
Чен и др. [562] изучили структуры и в области температур 113-1073 К определили теплоемкость высокочистого нитрида галлия.

Ребей и др. [289] изучили термическое разложение $\text{GaN}_{(r)}$ при атмосферном давлении в среде смеси N_2 (95%) + H_2 (5%) и температурах 1223-1370 К, используя лазерную технику. При температуре 1273 К давление азота при разложении $\text{GaN}_{(r)}$ составило 1 атм (рис. 9, точка 24).

Стампфл и др. [790] с помощью ряда теоретических методов для различных электронных конфигураций GaN рассчитали структуры и энергию связи в молекуле GaN, которая составила 981 кДж/моль.

Андревс и др. [937] с применением методов пульсирующего лазера инфракрасной спектроскопии исследовали спектры молекул, испаряющихся с замороженных (до 10 К) образцов смеси аргона, азота и порошков чистого галлия. Исследовались молекулы GaN, NGaN, Ga_3N и GaN_3 . Рассчитаны и оценены с учетом различных структур энтальпии (в кДж/моль) ряда реакций





Ранаде и др. [146] методом калориметрии с использованием при расчете термохимической цепи получили для энтальпии образования $\text{GaN}_{(т)}$ ($\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль) величину равную $-156,8 \pm 16$. По данным работ [148, 150], эта величина равна $(-157,7 \pm 3)$.

Для стандартной теплоты образования $\text{GaN}_{(т)}$ большинство справочников [167-171] рекомендуют величину 110 ± 2 кДж/моль, основанную на калориметрических измерениях. Термодинамические величины, полученные в работах [90, 100, 148, 150], на основании измерения равновесного давления азота при диссоциации $\text{GaN}_{(т)}$ дают стандартные величины образования $\text{GaN}_{(т)}$ на уровне 157 ± 10 кДж/моль. Разница между величинами $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{GaN}_{(т)})$, полученных из калориметрических исследований и из равновесий по давлению пара $\text{N}_{2(г)}$, около 50 кДж/моль или около 50% от калориметрических величин.

Китра и др. [747] с использованием расчетов и методом лазерной абляции атомов Ga с атомами и молекулами азота при совместной конденсации и с помощью инфракрасной спектроскопии экспериментально показали на возможность получения молекул типа GaN, Ga_3N и GaN_3 .

Кандалам и др. [719] расчетным методом изучили потенциал ионизации кластера Ga_3N_3 для различных реакций диссоциации этого кластера. Результаты приведены в таблице 69.

Таблица 69. Потенциал ионизации и энергия диссоциации для различных реакций диссоциации кластера Ga_3N_3 [719]

| № | Реакции | Ga_3N_3 (eV) | Ga_3N_3 (кДж/моль) |
|-----|--|------------------------------|------------------------------------|
| | Vertical IP | 6,82 | 657 |
| | Adiabatic IP | 6,32 | 609 |
| 110 | $\text{Ga}_3\text{N}_3 \rightarrow 3\text{Ga} + 3\text{N}$ | 17,49 | 1686 |
| 111 | $\text{Ga}_3\text{N}_3 \rightarrow 3\text{GaN}$ | 10,16 | 980 |
| 112 | $\text{Ga}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{N}_2 + \text{GaN}$ | 3,48 | 336 |
| 113 | $\text{Ga}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{GaN}_2 + \text{Ga}_2\text{N}$ | 0,68 | 66 |

Для молекулы Ga_3N_3 представлено на рисунках свыше пятнадцати разных видов структур. Для молекул Ga_4N_4 , Ga_5N_5 , Ga_6N_6 представлено на рисунках в работе [918] по три вида структур.

В других работах Кандалам и др. [740, 741, 918, 919] неэмпирическими методами изучили потенциал ионизации и энергии диссоциации нейтральных молекул и ионов кластеров нитридов галлия. Таких, как GaN_2 , Ga_2N , Ga_2N_2 , Ga_4N_2 , Ga_6N_2 , Ga_3N_2 , Ga_5N_2 , Ga_3N_3 , Ga_nN_n ($n = 4, 5, 6$). Результаты для некоторых реакций приведены в таблицах 70 и 71.

Таблица 70. Энергии диссоциации (eV и кДж/моль) для нейтральных молекул и ионов кластеров нитридов галлия [741]

| № | Реакции | D°, eV | D°, кДж/моль |
|-----|--|--------|--------------|
| 114 | $\text{GaN}_2 \rightarrow \text{Ga} + \text{N}_2$ | 0,26 | 25,1 |
| 115 | $\text{GaN}_2 \rightarrow \text{GaN} + \text{N}$ | 7,57 | 730,0 |
| 116 | $\text{GaN}_2^+ \rightarrow \text{Ga}^+ + \text{N}_2$ | 0,18 | 17,1 |
| 117 | $\text{GaN}_2^+ \rightarrow \text{GaN}^+ + \text{N}$ | 9,80 | 945,0 |
| 118 | $\text{Ga}_2\text{N} \rightarrow \text{Ga} + \text{GaN}$ | 4,31 | 418,4 |
| 119 | $\text{Ga}_2\text{N} \rightarrow \text{Ga}_2 + \text{N}$ | 5,19 | 500,4 |
| 120 | $\text{Ga}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{Ga}^{++}\text{GaN}$ | 2,06 | 198,6 |
| 121 | $\text{Ga}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{Ga}_2^+ + \text{N}$ | 2,89 | 278,6 |
| 122 | $\text{Ga}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{Ga} + \text{GaN}^+$ | 4,37 | 421,3 |
| 123 | $\text{Ga}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Ga}_2 + \text{N}_2$ | 0,20 | 19,3 |
| 124 | $\text{Ga}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Ga} + \text{GaN}_2$ | 1,52 | 146,5 |
| 125 | $\text{Ga}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Ga}_2\text{N} + \text{N}$ | 4,78 | 460,8 |
| 126 | $\text{Ga}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{GaN} + \text{GaN}$ | 6,63 | 639,1 |
| 127 | $\text{Ga}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{Ga}_2^+ + \text{N}_2$ | -0,17 | -16,4 |
| 128 | $\text{Ga}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{Ga}^+ + \text{GaN}_2$ | 1,19 | 114,7 |
| 129 | $\text{Ga}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{Ga} + \text{GaN}_2^+$ | 1,26 | 121,5 |
| 130 | $\text{Ga}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{Ga}_2\text{N}^+ + \text{N}$ | 6,69 | 644,9 |
| 131 | $\text{Ga}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{GaN} + \text{GaN}^+$ | 8,61 | 830,0 |

В таблице 71 приведены энергии диссоциации для различных реакций при диссоциации кластеров Ga_nN_n ($n = 4-6$) [918].

Наиболее устойчивым оказались изомеры димерных молекул Ga_2N_2 . В исследованных кластерах нитридов галлия существует сильная связь между N-N, которая ослабляет связи в Ge-N.

Давыдов и др. [789] с помощью расчетных методов провели оценку термодинамических свойств и стабильности фазовой диаграммы системы Ga-N. Показано, что при атмосферном давлении азота нитрид галлия сублимирует incongruently, разлагаясь на азот и жидкий галлий, но может плавиться congruently при высоком давлении азота около 10^{13} атм. Основываясь на ряде литературных данных [90, 131, 142, 148, 149, 180, 564, 739] по давлению азота, при диссоциации GaN в работе [789] построен график (T от P(N₂)) термической стабильности GaN. Оценочные термодинамические данные были использованы для расчета и построения P-T-X фазовых диаграмм системы Ga-N при различных давлениях азота (10 атм, 10^{14} атм, $6 \cdot 10^{14}$ атм, $7 \cdot 10^{14}$ атм) и до температур 5000 К. Диаграммы P-T-X иллюстрируют влияние давления на особенности термической стабильности GaN. Замечено, что подъем давления от 10 атм до $7,6 \cdot 10^{14}$ атм увеличивает начало диссоциации и точку плавления GaN от 1052 К до 2792 К.

Таблица 71. Энергия связи на атом (В.Е. Per atom) и энергия диссоциации различных кластеров для $Ga_n N_n$ ($n = 4-6$) [918]

| Реакции | M = Ga | | |
|---------|---|----------|------|
| | (eV) | кДж/моль | |
| 132 | M_4N_4 - - В.Е. Per atom | 3,16 | 305 |
| 133 | $M_4N_4 \rightarrow 2M_2N_2$ | 2,21 | 213 |
| 134 | $M_4N_4 \rightarrow M_3N_3 + MN$ | 5,36 | 517 |
| 135 | $M_4N_4 \rightarrow 2M_2N + N_2$ | 2,01 | 194 |
| 136 | $M_4N_4 \rightarrow 2MN_2 + M_2$ | 3,66 | 352 |
| 137 | $M_4N_4 \rightarrow M_2N + MN_2 + MN$ | 6,05 | 583 |
| 138 | M_5N_5 - - В.Е. Per atom | 3,21 | 310 |
| 139 | $M_5N_5 \rightarrow M_4N_4 + MN$ | 4,32 | 417 |
| 140 | $M_5N_5 \rightarrow M_3N_3 + M_2N_2$ | 3,05 | 294 |
| 141 | $M_5N_5 \rightarrow M_2N_2 + 3MN$ | 13,16 | 1269 |
| 142 | $M_5N_5 \rightarrow 2M_2N + N_2 + MN$ | 6,33 | 610 |
| 143 | $M_5N_5 \rightarrow 2MN_2 + MN + M_2$ | 7,98 | 769 |
| 144 | $M_5N_5 \rightarrow 2M_2N + MN_2 + N$ | 8,51 | 820 |
| 145 | M_6N_6 - - В.Е. Per atom | 3,25 | 313 |
| 146 | $M_6N_6 \rightarrow M_4N_4 + M_2N_2$ | 2,16 | 208 |
| 147 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_3N_3$ | 4,03 | 389 |
| 148 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_2N + M_2 + 2N_2$ | 4,36 | 420 |
| 149 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_2N + M_2N_2 + N_2$ | 4,16 | 401 |
| 150 | $M_6N_6 \rightarrow 2MN_2 + M_2N_2 + M_2$ | 5,81 | 560 |
| 151 | $M_6N_6 \rightarrow 3M_2N_2$ | 4,37 | 421 |
| 152 | $M_6N_6 \rightarrow M_5N_5 + MN$ | 4,47 | 431 |

Зородду и др. [729] рассчитали структуру и энергию образования для молекулы GaN. Для энтальпии образования молекулы GaN получена величина равная -1,685 eV или -162.5 кДж/моль.

Унланд и др. [145] провели объемный литературный обзор по диссоциации и образованию нитрида галлия. Кроме этого, они изучили разложение нитрида галлия с использованием двух различных термогравиметрических методов в области температур 973-1323 К при давлении азота около 1 атм. Показано, что $GaN_{(г)}$ начинает разлагаться по реакции



при температуре 1100 К и давлении азота ниже 1 атм (см. рис. 9, прямая 19). При температурах ниже 1300 К для реакции 153 получено уравнение температурной зависимости давления азота при диссоциации GaN в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -15160/T + 13,57$.

Косталес и др. [498, 505] методом расчета исследовали геометрическую и электронную структуру нейтральных и анионных кластеров нитридов галлия по формуле Ga_nN_n (где $n = 4-6$), $(\text{GaN})_n$ (где $n = 1-3$).

Лэйтнер и др. [104] методом калориметрии измерили термодинамические функции для твердого GaN. Результаты приведены в таблицах 72 и 73.

Таблица 72. Термодинамические характеристики $\text{GaN}_{(г)}$ [104]

| T (K) | ΔH (kJ mol ⁻¹) experiment | ΔH (kJ mol ⁻¹) calculated Eq. | T(K) | ΔH (kJ mol ⁻¹) experiment | ΔH (kJ mol ⁻¹) calculated Eq. |
|-------|---|---|--------|---|---|
| 670,5 | 17,081 | 16,463 | 920,1 | 29,291 | 29,153 |
| 670,5 | 17,273 | 16,463 | 920,3 | 29,374 | 29,164 |
| 670,8 | 17,152 | 16,478 | 970,2 | 32,432 | 31,785 |
| 720,9 | 19,851 | 18,960 | 970,3 | 32,406 | 31,791 |
| 721,0 | 19,492 | 18,965 | 1069,3 | 37,425 | 37,057 |
| 770,1 | 21,667 | 21,433 | 1069,4 | 26,834 | 37,062 |
| 770,1 | 21,278 | 21,433 | 1168,1 | 42,929 | 42,398 |
| 820,0 | 23,533 | 23,972 | 1168,0 | 42,996 | 42,395 |
| 820,0 | 24,212 | 23,972 | 1271,5 | 50,015 | 48,069 |
| 869,9 | 26,668 | 26,542 | 1271,7 | 49,156 | 48,080 |
| 870,0 | 26,852 | 26,547 | | | |

Таблица 73. Термодинамические функции $\text{GaN}_{(г)}$ [104]

| T (K) | C_p^m (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | H_m (kJ mol ⁻¹) | S_m (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | G_m (kJ mol ⁻¹) |
|--------|---|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 298,15 | 35,819 | -156,800 | 36,500 | -167,682 |
| 300 | 35,962 | -156,734 | 36,722 | -167,750 |
| 400 | 41,884 | -152,815 | 47,954 | -171,997 |
| 500 | 45,480 | -148,433 | 57,717 | -177,292 |
| 600 | 47,872 | -143,759 | 66,233 | -183,499 |
| 700 | 49,608 | -138,881 | 73,749 | -190,505 |
| 800 | 50,963 | -133,850 | 80,465 | -198,222 |
| 900 | 52,082 | -128,696 | 86,534 | -206,577 |
| 1000 | 53,048 | -123,438 | 92,073 | -215,511 |
| 1200 | 54,702 | -112,659 | 101,895 | -234,933 |
| 1400 | 56,140 | -101,572 | 110,437 | -256,184 |

Хао и др. [465] расчетным методом определили структуру и энергии ионизации кластеров Ga_3N_3 , Ga_5N_5 , Ga_6N_6 в системе Ga-N. Наиболее стабильная структура в молекуле GaN, а средняя энергия связи пары атомов в этой молекуле составляет 9,748 э.в. Рассчитаны для кластера Ga_6N_6 энергия ионизации и сродство к электрону. Даны рисунки рассчитанных структур выше названных кластеров.

Линг и др. [247] расчетным путем молекулярно-динамическим методом изучили структуры кластеров Ga_3N , GaN_3 , Ga_3N_2 и Ga_2N_3 . Показано, что плоские структуры являются наиболее стабильными. Преобладание химических связей у N-N над связями Ga-N и Ga-Ga определяет структуру скелета молекулы.

Сонг и др. [930, 931, 932, 935, 936, 938] расчетными методами изучили геометрическую, электронную структуру и стабильность ряда кластеров в системе Ga-N. Изучались кластеры: Ga_nN ($n = 1-19$); Ga_3N_3 , Ga_4N_4 , Ga_5N_5 , Ga_6N_6 , Ga_xN_y ($x + y \leq 8$). Для кластера Ga_6N_6 найдено 19 геометрических структур [931], энергия связи в которых изменялась от 6710 кДж/моль до 6364 кДж/моль. В среднем для кластера Ga_6N_6 энергия связи составила 6537 кДж/моль. Энергия диссоциации для реакции



составила 385 кДж/моль. Для кластера Ga_5N_5 найдено 24 геометрические структуры [932], энергия связи в которых изменялась от 5602 кДж/моль до 4989 кДж/моль. В среднем для кластера Ga_5N_5 энергия связи составила 5296 кДж/моль. Для реакции



энергия диссоциации составила 376 кДж/моль. Для кластера Ga_4N_4 найдено 24 геометрические структуры [936], энергия связи в которых изменялась от 4381 кДж/моль до 3955 кДж/моль. В среднем для кластера Ga_4N_4 энергия связи составила 4168 кДж/моль. Энергия диссоциации для реакции 156 в зависимости от рассчитанной структуры изменялась от 274 до 333 кДж/моль



а для реакции



составила -10 кДж/моль. Для кластера Ga_3N_3 найдено 15 геометрических структур [935], энергия связи в которых изменялась от 3321 кДж/моль до 2650 кДж/моль. В среднем для кластера Ga_3N_3 энергия связи составила 2986 кДж/моль. Энергии диссоциации Ga_3N_3 ряда реакций приведены в таблице 74. Видно, что менее стабильная реакция 161.

Таблица 74. Энергии диссоциации ряда реакций кластера Ga_3N_3 [935]

| № | Реакции | ΔH , кДж/моль |
|-----|------------------------------------|-----------------------|
| 158 | $Ga_3N_3 \rightarrow GaN_{3+}Ga_2$ | 462 |
| 159 | $Ga_3N_3 \rightarrow Ga_2N_{3+}Ga$ | 288 |
| 160 | $Ga_3N_3 \rightarrow N_{3+}Ga_3$ | 350 |
| 161 | $Ga_3N_3 \rightarrow Ga_3N + N_2$ | -30 |

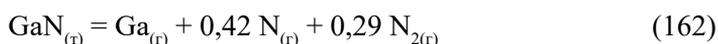
Для кластеров Ga_nN ($n = 1-19$) рассчитана 21 структура (15 для $n = 1-13$ и 6 для $n = 14-19$) [930]. Для мономера GaN энергия связи составила 242 кДж/моль, а для кластеров с $n = 4-19$ энергия связи для всех кластеров Ga_nN ($n = 4-19$) составила 235 кДж/на атом галлия. Показано, что особенно высокую стабильность проявляют кластеры Ga_3N , Ga_7N , $Ga_{15}N$, связь в Ga_nN имеет в основном ионный характер. Для кластеров Ga_xN_y ($x + y \leq 8$) в работе [938] найдено 42 геометрические структуры, из них 15 структур для Ga_xN_y ($x + y \leq 5$), 9 структур Ga_xN_y ($x + y = 6$), 12 структур для Ga_xN_y ($x + y = 7$), 6 структур Ga_xN_y ($x + y = 8$). В таблице 75 приведены рассчитанные энергии связи в пересчете на один атом кластера.

Таблица 75. Энергия связи в кластерах Ga_xN_y ($x + y \leq 8$) на один атом (кДж/моль) [938]

| Кластеры | Энергия связи | Кластеры | Энергия связи | Кластеры | Энергия связи | Кластеры | Энергия связи |
|----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| GaN | 266 | Ga_2N | 351 | Ga_3N_2 | 443 | Ga_4N_4 | 548 |
| GaN_2 | 612 | Ga_2N_2 | 504 | Ga_3N_3 | 520 | Ga_5N | 315 |
| GaN_3 | 704 | Ga_2N_3 | 580 | Ga_3N_4 | 581 | Ga_5N_2 | 396 |
| GaN_4 | 750 | Ga_2N_4 | 653 | Ga_3N_5 | 627 | Ga_5N_3 | 466 |
| GaN_5 | 767 | Ga_2N_5 | 684 | Ga_4N | 328 | Ga_6N | 311 |
| GaN_6 | 784 | Ga_2N_6 | 731 | Ga_4N_2 | 424 | Ga_6N_2 | 395 |
| GaN_7 | 770 | Ga_3N | 367 | Ga_4N_3 | 492 | Ga_7N | 315 |

Сонг и др. [249] методами дифференциального термического и термогравиметрического анализов исследовали термическую стабильность монокристаллов GaN . Монокристалл GaN начинает диссоциировать при 1170 К под давлением азота 1 атм. В области температур 1,9-80 К определена теплоемкость GaN .

Львов и др. [160, 780, 782, 783, 785, 786] заново теоретически исследовали механизм и кинетику разложения GaN до газообразных продуктов по реакции 162



В таблице 76 приведены термодинамические параметры разложения $GaN_{(r)}$.

Таблица 76. Термодинамические данные для реакции 162 разложения $GaN_{(r)}$ [780, 786]

| Т, К | Р, атм | ΔS_r , Дж/(моль·град) | $\Delta H_{r,r}$, кДж/моль | | |
|------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------|--------|
| | | | II закон | III закон | Теория |
| 1266 | $9,37 \cdot 10^{-8}$ | 143, 9 | 305 | 362 | 363 |
| 1300 | $1,9 \cdot 10^{-6}$ | | | | |

Ванг и др. [929] с помощью ряда методов расчета исследовали электронное состояние Ga_2N , GaN_2 и их соответствующие катионы и анионы. В результате получили энергию диссоциации для ряда реакций, которые приведены в таблице 77.

Таблица 77. Энергии диссоциации [929]

| № | Реакции | eV | кДж/моль |
|-----|--|-------|----------|
| 163 | $\text{Ga}_2\text{N} \rightarrow \text{GaN} + \text{Ga}$ | 4,44 | 428,0 |
| 164 | $\text{Ga}_2\text{N} \rightarrow \text{Ga}_2 + \text{N}$ | 5,45 | 525,4 |
| 165 | $\text{GaN} \rightarrow \text{N} + \text{Ga}$ | 1,89 | 179,3 |
| 166 | $\text{Ga}_2 \rightarrow \text{Ga} + \text{Ga}$ | 0,88 | 84,8 |
| 167 | $\text{GaNN} \rightarrow \text{Ga} + \text{N}_2$ | 0,133 | 11,8 |
| 168 | $\text{GaNN} \rightarrow \text{GaN} + \text{N}$ | 7,14 | 688,3 |
| 169 | $\text{NGaN} \rightarrow \text{Ga} + \text{N}_2$ | -6,15 | -592,9 |
| 170 | $\text{NGaN} \rightarrow \text{GaN} + \text{N}$ | 0,41 | 39,5 |
| 171 | $\text{NGaN} \rightarrow \text{NGaN}^+$ | 12,26 | 1182,0 |
| 172 | $\text{GaNN} \rightarrow \text{GaNN}^+$ | 5,19 | 500,3 |

Химмел и др. [941] с помощью Raman спектра и специальной техники исследовали взаимодействие между парами галлия и молекулами азота. Оценена энергия связи в молекуле Ga-N_2 , которая составила около 79 кДж/моль.

Седмидубский и др. [822] расчетными методами определили энтальпию образования и энергию связи нитрида галлия, которая составила отрицательную величину равную -899 кДж/моль. Непонятно, почему эта величина имеет отрицательное значение.

Джакоб и др. [151] методом калориметрии определили термодинамические величины GaN. Для области температур 875-1125 К определена энергия Гиббса образования GaN в Дж/моль в виде $\Delta G_{\text{г,г}}^{\circ}(\text{GaN}) = -128749 + 115,029 T$. Из данного соотношения нами получена температурная зависимость давления азота при диссоциации GaN в виде (см. рис. 9, прямая 18) $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -6713/T + 6,02$.

Пальянов и др. [456] с помощью многопоршневой установки исследовали плавление GaN при давлении 7,5 ГПа и температурах 2570-2670 К. Образцы GaN помещались в ячейки из BN или графита. Для калибровки ячеек высоких давлений и высоких температур использовали синтез алмаза из графита в системе $\text{CaCO}_3\text{-C}$ и плавление платины. Найдено, что неконгруэнтный расплав GaN в ряде образцов начинался при 2570 К, а в большинстве образцов GaN при 2670 К. Показано, что конгруэнтное плавление GaN происходит при температурах 2670 К и давлениях выше $7,5 \cdot 10^5$ атм.

В работах [143, 249, 491, 492, 493, 494, 506, 507, 611, 619, 620, 670, 674, 710, 1343] описаны методы синтеза монокристаллов нитрида галлия GaN при температурах 700-1200 К и давлениях азота от 0,2 до 40,7 МПа и длительностью процесса до 150 часов.

Линг Ли и др. [221] расчетным путем с использованием методов теории функционала плотности исследовали структуры и устойчивость анионных кластеров Ga_nN^- ($n = 2-8$) и Ga_nN_2^- ($n = 1-7$). Более устойчивыми кластерами

оказались Ga_4N^+ , Ga_6N^+ , $Ga_4N_2^-$, $Ga_5N_2^-$. Приведены рисунки исследованных структур.

Сегев и др. [490] расчетными методами исследовали электронную структуру поверхности GaN в различных ориентациях. Приведены рисунки структур GaN.

Симова и др. [194] с помощью неэмпирических методов рассчитали геометрическую структуру и энергию диссоциации димерных молекул Ga_2N_2 . Рассматривались три реакции диссоциации молекул Ga_2N_2 , это



Для этих реакций в зависимости от выбранной структуры расчетная величина энергии диссоциации находилась в пределах: 115-80 кДж/моль – для реакции 173, 219-105 кДж/моль – для реакции 174, 204-400 кДж/моль – для реакции 175.

Джакоб и др. [101] критически рассмотрели результаты ряда экспериментальных работ [90, 100, 145, 146, 149, 151] по определению энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при образовании нитрида галлия. В работе [101] из экспериментальных данных работы [100] по давлению пара азота при диссоциации GaN приводят зависимость в виде $0,5R \ln P(N_2) = -165035/T + 138,16$. Нами из этого уравнения получено уравнение температурной зависимости давления пара азота при диссоциации $GaN_{(г)}$ в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -17263/T + 14,45$, откуда для давления получены результаты, приведенные в таблице 78 и на рис. 9.

Таблица 78. Давление азота при диссоциации $GaN_{(г)}$ [100, 101]

| T, K | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------|
| $P(N_2), \text{атм}$ | $1,52 \cdot 10^{-3}$ | $5,62 \cdot 10^{-2}$ | $9,8 \cdot 10^{-1}$ | $1,9 \cdot 10$ |

Используя результаты работ [90, 145, 149, 151] по определению энергии Гиббса при образовании $GaN_{(г)}$ в работе [101] для области температур 875-1500 К предложено уравнение энергии Гиббса образования GaN в виде $\Delta G_f^\circ(GaN_{(г)}, \text{Дж /моль}) = -130297 + 116,8 T$, с помощью которой нами получена зависимость давления азота при диссоциации $GaN_{(г)}$ в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -13629/T + 12,22$. Наглядные результаты по давлению пара азота приведены на рис. 9 (прямая 12) и в таблице 79.

Таблица 79. Давление азота при диссоциации GaN [101]

| T, K | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|----------------------|----------------------|---------------------|------|------|
| $P(N_2), \text{атм}$ | $3,39 \cdot 10^{-2}$ | $6,9 \cdot 10^{-1}$ | 9,5 | 18,3 |

Оптимальная величина $\Delta G_f^\circ(\text{GaN})$ рекомендована в работе [101] в виде уравнения $\Delta G_f^\circ(\text{GaN}, \text{Дж/моль}) = -131530 + 117,4 T$, с помощью которого нами получена температурная зависимость давления пара азота при диссоциации $\text{GaN}_{(т)}$ в виде уравнения $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -13758/T + 12,28$. Наглядные результаты по давлению N_2 приведены в таблице 80 на рис. 9.

Таблица 80. Давление пара азота при диссоциации $\text{GaN}_{(т)}$, атм [100, 101]

| T, K | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|-----------------------------|----------------------|---------------------|------|------|
| $P(\text{N}_2), \text{атм}$ | $3,97 \cdot 10^{-2}$ | $6,0 \cdot 10^{-1}$ | 9,1 | 17,3 |

В таблице 81 приведены термодинамические свойства $\text{GaN}_{(т)}$ [101].

Таблица 81. Термодинамические свойства $\text{GaN}_{(т)}$ (ΔH , ΔG , кДж/моль); (C_p° , S_r° , ΔS_r° , Дж/(моль T)) [101]

| T(K) | C_p° (J/mol K) | $H_r^\circ - H_{298,15}^\circ$ (J/mol) | $S_r^\circ - S_{298,15}^\circ$ (J/mol K) | S_r° (J/mol K) | ΔS_r° (J/mol K) | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) |
|--------|--------------------------|---|---|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 298,15 | 35,30 | 0 | 0 | 34,120 | -102,458 | -129,289 | -98,741 |
| 300 | 35,40 | 65 | 0,219 | 34,339 | -102,493 | -129,301 | -98,553 |
| 302,9 | 35,56 | 168 | 0,560 | 34,680 | -102,547 | -129,319 | -98,258 |
| 302,9 | 35,56 | 168 | 0,560 | 34,680 | -121,002 | -134,909 | -98,258 |
| 400 | 40,00 | 3848 | 11,067 | 45,187 | -122,231 | -135,324 | -86,432 |
| 500 | 43,36 | 8024 | 20,372 | 54,492 | -122,227 | -135,313 | -74,199 |
| 600 | 45,90 | 12492 | 28,512 | 62,632 | -121,679 | -135,010 | -62,002 |
| 700 | 47,86 | 17184 | 35,741 | 69,861 | -120,900 | -134,500 | -49,870 |
| 800 | 49,43 | 22051 | 42,238 | 76,358 | -120,026 | -133,844 | -37,823 |
| 900 | 50,69 | 27059 | 48,135 | 82,255 | -119,129 | -133,080 | -25,864 |
| 1000 | 51,72 | 32181 | 53,530 | 87,650 | -118,240 | -132,237 | -13,997 |
| 1100 | 52,57 | 37397 | 58,501 | 92,621 | -117,372 | -131,326 | -2,217 |
| 1200 | 53,28 | 42690 | 63,106 | 97,226 | -116,532 | -130,363 | 9,475 |
| 1300 | 53,87 | 48049 | 67,395 | 101,515 | -115,733 | -129,358 | 21,094 |
| 1400 | 54,37 | 53462 | 71,406 | 105,526 | -114,960 | -128,320 | 32,624 |

Экспериментальные результаты по изучению стабильности образцов GaN , нагреваемых в азоте (N_2), приведены в таблице 82. Взятые из работы [145] и дополняются нами [25].

Пешек и др. [100, 767] провели литературный обзор по термодинамическим свойствам $\text{GaN}_{(т)}$ и измерили равновесное давление азота над Ga-GaN в температурной области 1055-1350 К. Было найдено, что GaN был стабилен при 1210 ± 30 К при давлении азота равным 1 атм. Из графических данных работы [100] по энергии Гиббса образования $\text{GaN}_{(т)}$ нами получено давление азота при диссоциации $\text{GaN}_{(т)}$. Результаты приведены в таблице 83.

Таблица 82. Экспериментальные результаты по образованию и разложению GaN при нагревании в атмосфере азота (N₂) [25, 145]

| Год издания, литература | Тип реакции: Диссоциации (Д) Образования (О) Растворения (Р) | Метод исследования | Т, К | Область давления азота (N ₂), атм |
|-------------------------|--|---|-----------|---|
| 1940 [139] (рис. 9) | Д | Статистический | 1273 | 1 |
| 1956 [84] | Д | Потока | 1170-1470 | 1 |
| 1962 [85] | Д | Статистический | 700-1270 | 10 ⁻⁶ -0,63 |
| 1964 [87] | Без Д | Масс-спектрометрия | 1000-1150 | вакуум |
| 1965 [88] | Д | Торсионно-эффузионный | 1150-1270 | 10 ⁻⁵ |
| 1965 [89] | Д | Масс-спектрометрия, торсионно-эффузионный | 1120-1320 | 10 ⁻⁵ |
| 1970 [93] | Д | Расчет | 1873 | 700 |
| 1972 [90] | Д | Расчет | 1073-1973 | 1-10 ⁵ |
| 1974 [91] | Д | Термогравиметрия, масс-спектрометрия | 1073-1300 | 10 ⁻⁷ -10 ⁻⁹ |
| 1974 [163] | Д | Весовым, микроскопом | 1273 | 1 |
| 1975 [148] | Д | микроскопом | 1110-1520 | 1-10 ⁴ |
| | О | Изменение массы | 1273-1473 | 1-10 ⁴ |
| | Р | Изменение массы, микроскопом | 1473 | 8·10 ³ |
| 1976 [739] (рис. 9) | Д | Микроскопом, изменение массы | 1273 | 1 |
| 1977 [239] | О | Высокое давление (автоклав), рентген | 1023 | 100 |
| 1983 [142] | Д | Потеря массы, изменение цвета | 1023-1343 | 1 |
| 1984 [149, 150, 180] | Д | Изменение цвета | 1343-1963 | 100-10000 |
| | | Микроскоп | 1773-2573 | 2,5·10 ⁴ - 6·10 ⁴ |
| | О | Микроскоп | 1773 | 1,6·10 ⁴ |
| 1991 [178] | Р | Микроскоп | 1473-1853 | 1,3·10 ³ – 1,4·10 ⁴ |
| 1993 [165, 549] | Д | Микроскоп | 1633-1673 | 9·10 ³ – 2·10 ⁴ |
| 1995 [549] | Р | Манометр, микроскоп | 1680-1820 | 6·10 ³ - 10 ⁴ |
| 1996 [102] | Д | Масс-спектрометрия | 298-1373 | 2·10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹ |
| 1996 [97] | Д | Плазменный | - | - |
| 1997 [670] | О | Автоклав, рентген | 1670-1870 | 1,5·10 ⁴ |
| 1998 [564] | Д | Оптический микроскоп | 973-1073 | 1 |
| 1998 [155] | Н | SEM | 1223 | 0,1 |
| 1999 [289] | Д | Лазер | 1223-1370 | 1 |
| 2000 [747] | О | Лазер, инфракрасный спектр | - | 1 |
| 2003[145] | Д | Гравиметрия | 973-1323 | 1 |
| 2004 [249] | Д | Термогравиметрия | 1170 | 1 |
| 2009 [101] | Д | Расчет по литературным данным | 1200 | 1 |
| 2011 [100, 767] | О, Д | Масс-спектрометрия | 1210 ± 30 | 1 |

О – образование с Ga ($2\text{Ga}_{(жк)} + \text{N}_{2(г)} \rightarrow 2\text{GaN}_{(г)}$);

Д – диссоциация ($2\text{GaN}_{(г)} \rightarrow 2\text{Ga}_{(жк)} + \text{N}_{2(г)}$);

Р – растворение азота в Ga_(жк);

Н – не диссоциирован при 1223 К за 15 мин при P (N₂) = 0,1 атм.

Таблица 83. Давление азота при диссоциации GaN_(т) [100]

| Т, К | 1123 | 1223 | 1323 |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|------|
| P (N ₂), атм. | 6,38·10 ⁻² | 9,9·10 ⁻¹ | 16,5 |

В работах [100, 147, 767] приведены энтальпии образования GaN_(т) по данным различных авторов [82, 90, 101, 137, 146, 147, 148, 150, 151, 152, 162, 166, 195, 729]. Авторы работы [100] рекомендуют величины: $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{GaN}_{(т)}) = -165 \pm 16$ кДж/моль, $S_{298}(\text{GaN}_{(т)}) = 19 \pm 14$ Дж/(моль·град).

Диркс и др. [940] лазерно-индукционным методом с целью получения информации о химических связях и оптико-электронных свойствах в наноразмерных нитридах галлия (GaN) изучили поведение испарения GaN от кристаллографической поверхности.

Из приведенного выше обзора по исследованию диссоциации и образованию нитрида галлия (GaN) (табл. 82) следует отметить следующее: из рис. 9 видно, что существует область стабильности GaN_(т), которая лежит в пределах от температуры 1000 К и давления азота 10⁻²-10⁻¹ атм с одной стороны и до температуры 1900 К и давления азота 10³-10⁴ атм с другой стороны. Выше этой области GaN образует, а ниже диссоциирует.

Система индий-азот

В системе индий-азот в конденсированном состоянии установлено существование нитрида InN_(т) [62, 139, 225, 490, 500, 619, 670, 673, 834, 1354]. Он не стабилен и распадается на In и N₂ при 850 ± 2 К [58]. Плавление InN в атмосфере азота составляет 1473 ± 100 К [171].

Зханг и др. [1282] изучали изменение структуры в InN_(т) при высоком давлении (до 10⁵ атм).

Испарение In

Пар над In_(т,ж) состоит в основном из In_(т). Давление пара In при комнатной температуре (298 К) составляет 8,8·10⁻³⁷ атм; в точке плавления (429,78 К) индий не улетучивается, его давление пара равно 6,65·10⁻²⁴ атм, а 1 атм достигается при 2290 К. Заметно, с потерей массы, индий (жидкий) начинает испаряться при температурах выше 1100 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| Т, К | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P(In) 10 ⁴ , атм | 0,019 | 0,142 | 0,862 | 4,04 | 15,40 | 50,0 | 140,0 |
| $\Delta H_{v,t}^{\circ}$, кДж/моль | 233,8 | 233,8 | 233,7 | 233,7 | 233,7 | 233,7 | 233,6 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{In}_{(т)}) = 240,6$ кДж/моль [27, 181].

Скорость испарения индия при комнатной температуре составляет 242,203·10⁻³⁷, в точке плавления (429,78 К) становится равной 152,406·10⁻²⁴, а в точке кипения (2290 К) достигает 9,928 г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения индия для области температур 1100-1700 К выражается зависимостью $\lg(W) = -10667/T + 5,13$.

Диссоциация и испарение в системе индий-азот

Зханг и др. [928] теоретически изучили геометрическую и электронную структуру кластеров In_n ($n = 2-16$).

Стаудт и др. [939] методами лазерной ионизации и масс-спектрометрии нашли в паре кластер $\text{In}_{28(r)}$.

Фробен и др. [934] с использованием метода Кнудсена определили энергию диссоциации димера In_2 , которая равна 100 кДж/моль.

Хэррик [181] торзионно-эффузионным методом в области температур 1102-1422 К измерил давление пара индия. Рекомендовано уравнение зависимости давления пара от температуры в виде $-\text{Rln} p = 5,782 \cdot 10^4/T - 25,29$ (атм). Для энтальпии испарения получена величина $\Delta H^\circ_{v,298}(\text{In}) = 244,1$ кДж/моль.

Впервые Маргрэйв и др. [30] расчетным методом оценили энергию диссоциации газообразной молекулы $\text{InN}_{(r)}$, которая составила $D^\circ(\text{InN}) = 295-485$ кДж/моль. По оценке работы [99], $D^\circ(\text{InN}) = 836$ кДж/моль, что в два раза превышает расчетные данные работы [30].

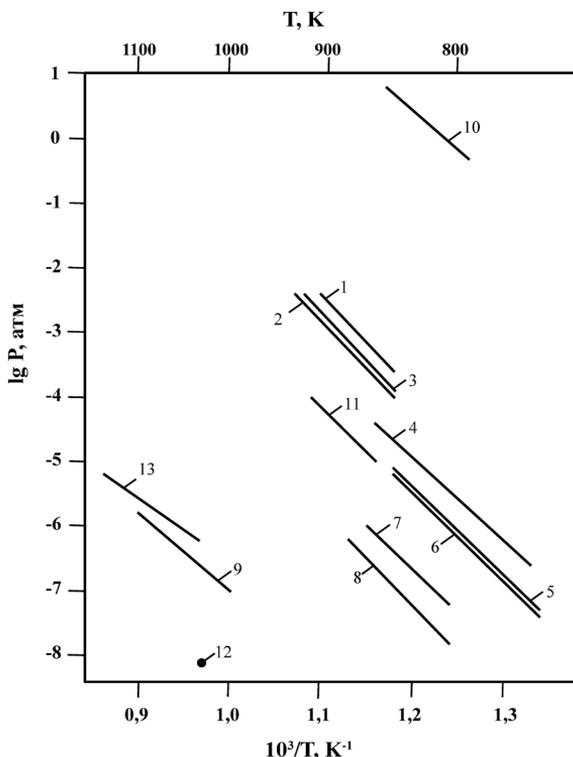


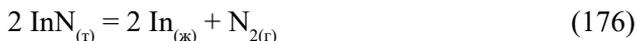
Рис. 10. Температурная зависимость давления пара над нитридами индия:

1. $P(\text{N}_2)$, метод Кнудсена [96]; 2. $P(\text{N}_2)$, ($\Theta_{\text{эффуз. отв.}} = 0,024$ см) [96];
3. $P(\text{N}_2)$, ($\Theta_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0185$ см) [96]; 4. $P(\text{N}_2)$, метод масс-спектрометрии [195, 125];
5. $P(\text{N}_2)$, $\Theta_{\text{эффуз. отв.}} = 0,020$ см [125]; 6. $P(\text{N}_2)$, ($\Theta_{\text{эффуз. отв.}} = 0,028$ см) [125];
7. $P(\text{N}_2)$, метод масс-спектрометрии [159]; 8. $P(\text{N}_2)$, расчет [159];
9. $P^0(\text{In})$, метод масс-спектрометрии [159]; 10. $P(\text{N}_2)$, статический метод [93];
11. $P(\text{N}_2)$, метод Кнудсена [94]; 12. $P(\text{общ.})$, расчет [224]; 13. $P^0(\text{In})$, справочник Глушко [27].

Мак Чисней и др. [93] статическим методом исследовали давление диссоциации нитрида индия в интервале температур 800-952 К. Смесь $\text{InN}_{(г)}$ и $\text{In}_{(г)}$ помещали в кварцевый тигель и приводили в равновесие в автоклаве с очищенным и осушенным азотом. Давление азота измерялось манометрически. Полученные результаты по давлению азота, которые приведены в работе [93] графически, завышены почти на шесть порядков (рис. 10, прямая 10). Так при 800 К давление N_2 над смесью $\text{InN}_{(г)}$ и $\text{In}_{(г)}$ составило 1 атм, при 1000 К – 10^3 атм, а при 1030 К – 10^4 атм.

Воробьев и др. [96] исследовали процесс испарения нитрида индия ($\text{InN}_{(г)}$) методом Кнудсена на установке периодического взвешивания в интервале температур 843-903 К. Исследование испарения проводилось из танталовых эффузионных камер с диаметрами истечения 0,024; 0,0185 и 0,013 см. Зависимость давления азота при диссоциации $\text{InN}_{(г)}$ от температуры для диафрагм с диаметрами отверстий истечения 0,024 и 0,0185 см описываются уравнениями (рис. 10, прямые 1, 2, 3): $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -14260/T + 12,90$; $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -14410/T + 13,34$. Для равновесных условий получено уравнение $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -14260/T + 13,36$.

Масс-спектрометрическим методом в работе [94] показано, что до температур 700 К происходит диссоциация $\text{InN}_{(г)}$ по схеме



Результаты по давлению пара, полученные в работе [94], из камер с эффузионным отверстием 0,075 см приведены в таблице 84 и на рис. 10.

Таблица 84. Давление пара азота при диссоциации $\text{InN}_{(г)}$ [94]

| T, К | 843 | 853 | 863 | 873 | 888 | 893 | 898 | 903 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $P(\text{N}_2) \cdot 10^5$ | 0,54 | 0,74 | 1,13 | 2,21 | 3,23 | 4,32 | 5,93 | 5,75 |

Для теплоты образования нитрида индия получена величина $\Delta H_{f,873}^{\circ}(\text{In}) = -136,4 \pm 10$ кДж/моль.

Из рис. 10 (прямая 11) видно, что данные работы [94], полученные в неравновесных условиях, ниже данных работы [125] тех же авторов для равновесных условий.

Гордиенко и др. [95, 99, 125] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 700-865 К исследовали испарение нитрида индия ($\text{InN}_{(г)}$). Испарение производилось из танталовых эффузионных ячеек с диаметрами истечения 0,2 и 0,28 мм. В масс-спектре найдены только ионы азота N_2^+ , т.е. испарение происходит по реакции



а при более высокой температуре протекает процесс испарения жидкого индия по схеме



Оценив термодинамические функции в работе [125] с помощью II и III законов термодинамики, получили теплоты реакций 177, 178 (табл. 85).

Таблица 85. Энтальпии реакций 177, 178 (ΔH , ккал) [125]

| Реакция | II закон ΔH°_{τ} | III закон | |
|---------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| | | ΔH°_{τ} | ΔH°_{298} |
| 177 | $63,0 \pm 1,1$ | $60,9 \pm 1,1$ | $63,0 \pm 1,1$ |
| 178 | $56,6 \pm 0,9$ | $58,1 \pm 0,2$ | - |

При калибровке чувствительности масс-спектрометра по индию из температурных зависимостей ионных токов N_2^+ для испарителей с диаметрами отверстий истечения 0,2 и 0,28 мм получены давления азота при диссоциации $InN_{(r)}$ в виде $lgP(N_2, \text{атм}) = -13665/T + 11,05$; $lgP(N_2, \text{атм}) = -13817/T + 11,07$. При учете коэффициента испарения ($\alpha = 3,5 \cdot 10^{-3}$), рассчитанного из значений измеренных давлений для ячеек с разными эффузионными отверстиями, получена зависимость давления диссоциации нитрида индия в условиях равновесия (рис. 10) $lgP(N_2, \text{атм}) = -13261/T + 10,88$. В работе [125] были получены стандартные теплота и энтропия образования $InN_{(r)}$ равные $\Delta H^\circ_{f,298}(InN_{(r)}) = -127,5$ кДж/моль; $\Delta S^\circ_{f,298}(InN_{(r)}) = 25,3$ э.е.

Амбачер и др. [102] изучали методом масс-спектрометрии термическую стабильность нитрида индия и адсорбцию газов на его поверхности. Исследования образцов проводилось в кварцевой трубе при вакууме менее $2 \cdot 10^{-11}$ атм, в течение экспериментов общее давление было около 10^{-6} mbar при температурах до 1300 К. Исследовались парциальные давления азота при диссоциации InN и адсорбция газов, а также их временная зависимость на поверхности нитрида индия. Давление азота в 1 атм при диссоциации InN достигается при температуре 780 К. Точка плавления InN составляет 2146 К. Рассчитано, что энергия связи в молекуле InN составляет 336 кДж/моль.

Поровски и др. [670] рассмотрели термодинамические свойства нитридов алюминия, галлия и индия. Показано, что значительные различия в условиях плавления ($AlN - 3500K$, $GaN - 2800K$, $InN - 2200K$), термической стабильности и растворимости азота в расплаве металлов III группы ведут к различиям в возможностях выращивания кристаллов из высокотемпературных растворов при давлении $N_2 > 2 \cdot 10^4$ атм. Возможности выращивания кристаллов InN строго лимитированы тем, что это соединение неустойчиво при $T > 900$ К или при давлении азота менее $2 \cdot 10^9$ атм. Показано, что при давлении азота (N_2) 1 атм, InN будет стабилен выше 625 К, и границы стабильности увеличиваются при $2 \cdot 10^4$ атм на 400 К.

Джонест и др. [159] статическим методом с использованием масс-спектрометра измерили давление пара над InN в области 793-852 К. В паре присутствовали только молекулы азота $N_{2(r)}$, т.е. испарение нитридов происходило по реакции



Предварительно исследовалось испарение чистого индия (чистота 99,9999%) и в таблице 86 показаны результаты эксперимента. Величины ионных токов индия были пересчитаны для давления пара индия с учетом сечений ионизации и молярных весов индия и азота.

Таблица 86. Давление пара чистого индия [159]

| Т, К | $I \cdot 10^{13}$, А | $P(\text{атм}) \cdot 10^8$, измерено | $P(\text{атм}) \cdot 10^8$, принято |
|------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 985 | 2,0 | 4,3 | 5,5 |
| 992 | 2,3 | 5,0 | 6,7 |
| 1000 | 2,9 | 6,4 | 8,5 |
| 1007 | 3,7 | 8,2 | 10,4 |
| 1011 | 4,1 | 9,1 | 11,7 |
| 1017 | 4,8 | 10,8 | 13,8 |
| 1021 | 5,4 | 12,2 | 15,4 |
| 1026 | 6,0 | 13,7 | 17,7 |

Из результатов таблицы 86 получено уравнение температурной зависимости давления пара индия в виде $\lg P(\text{In}, \text{атм}) = -12853/T + 5,67$. По уточненным данным, уравнение температурной зависимости получается в виде $\lg P(\text{In}, \text{атм}) = -12570/T + 5,50$. Для энтальпии испарения индия рассчитана величина $\Delta H_{v,298}^{\circ}(\text{In}_{(ж)}) = 244,1$ кДж/моль. В таблице 87 и на рис. 10 (прямые 7, 8, 9) приведены экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации $\text{InN}_{(т)}$, полученные из величин ионных токов азота, при масс-спектрометрических исследованиях. По результатам таблицы 87, в работе [159] получены уравнения температурной зависимости давления пара азота при диссоциации $\text{InN}_{(т)}$ в виде $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -13649/T + 9,78$. Также в работе [159] приведено подобное уравнение, полученное из расчетных данных $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -16615/T + 12,75$. Рассчитанные результаты по давлению азота при диссоциации InN почти в 50 раз ниже, чем экспериментальные.

Таблица 87. Давление пара азота при диссоциации $\text{InN}_{(т)}$ [159]

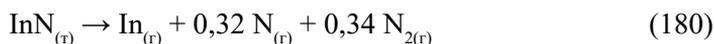
| Т, К | $I \cdot 10^{11}$, А | $P \cdot 10^7$, атм |
|------|-----------------------|----------------------|
| 793 | 0,5 | 0,34 |
| 802 | 0,9 | 0,62 |
| 811 | 1,3 | 0,92 |
| 821 | 1,8 | 1,3 |
| 825 | 2,6 | 1,9 |
| 830 | 3,3 | 2,4 |
| 835 | 3,7 | 2,7 |
| 840 | 4,4 | 3,3 |
| 846 | 5,5 | 4,1 |
| 851 | 7,0 | 5,3 |
| 857 | 9,8 | 7,5 |
| 862 | 11,0 | 8,8 |

Для энтальпии образования $\text{InN}_{(т)}$ в работе [159] получена величина $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{InN}_{(т)}) = -131,3 \pm 8$ кДж/моль.

Стампфл и др. [790], используя расчетные методы для различных электронных конфигураций молекулы InN , получили энергию связи в молекуле InN , которая составила 836 кДж/моль.

Косталес и др. [498, 505] расчетным методом исследовали геометрическую и электронную структуру нейтральных и анионных кластеров нитридов индия. Это нитриды: $(\text{InN})_n$ ($n = 1-3$), In_nN_n ($n = 4, 5, 6$). Показано, что присоединение электрона к нейтральным нитридным кластерам индия приводит к значительным структурным изменениям для всех нитридов индия.

Львов и др. [224, 780] с помощью теоретических подходов с применением III закона определили давление диссоциации и энтальпию разложения InN по реакции 180



Эти данные приведены в таблице 88 и на рис. 10 (точка 12).

Таблица 88. Термодинамические данные реакции разложения InN [224]

| Т, К | Р, атм | $\Delta H^\circ_1(179)$, кДж/моль | | |
|------|----------------------|------------------------------------|-----------|--------|
| | | II закон | III закон | теория |
| 1028 | $5,93 \cdot 10^{-9}$ | 336 | 305 | 307 |

Полученные результаты по общему давлению пара над InN в работе [224] значительно ниже экспериментальных результатов других работ [25, 94, 96, 125, 159].

Седмидубский и др. [822] расчетными методами определили энтальпию образования и энергию связи нитрида индия, которая составила отрицательную величину равную -786 кДж/моль (ошибочно).

Зайджи и др. [395] неэмпирическими методами исследовали свойства двенадцати электронных состояний молекулы In_2N_2 . Показано, что ромбическая конфигурация молекулы In_2N_2 является более предпочтительной.

Сегев и др. [490] выполнили теоретическое исследование электронных структур поверхностей InN в различных ориентациях. Объяснена причина накопления электронов на поверхности InN , зависящая от стехиометрии и полярности поверхности.

Микушкин и др. [489] методом оже-электронной спектроскопии исследовали процессы образования и распада нитрида индия под действием ионных пучков.

Показано, что под действием ионов большая часть InN распадается с выделением металлических кластеров.

Кандалам и др. [719, 740, 741, 918, 919] расчетным методом изучили структуру, устойчивость и колебательные свойства изомеров мономерных, димерных, трехатомных и других молекул для нейтральных и ионизированных кластеров молекул нитрида индия. Таких как InN_2 , In_2N , In_2N_2 , In_4N_2 , In_6N_2 , In_3N_2 , In_3N_3 , In_5N_2 , In_nN_n ($n = 4, 5, 6$). Для молекулы In_3N_3 представлены на рисунках свыше 15-и разнообразных структур. Для молекул In_4N_4 , In_5N_5 , In_6N_6 представлено на рисунках в работе [918] по три вида структур. В таблице 89 приведен потенциал ионизации и энергия диссоциации молекулы In_3N_3 .

Таблица 89. Потенциал ионизации и энергия диссоциации для различных реакций диссоциации In_3N_3 [719]

| № | Реакции | In_3N_3 (eV) | In_3N_3 (кДж/моль) |
|-----|--|------------------------------|------------------------------------|
| | Vertical IP | 6,30 | 596 |
| | Adiabatic IP | 5,90 | 558 |
| 181 | $\text{In}_3\text{N}_3 \rightarrow 3 \text{In} + 3\text{N}$ | 16,94 | 1603 |
| 182 | $\text{In}_3\text{N}_3 \rightarrow 3 \text{InN}$ | 10,52 | 995 |
| 183 | $\text{In}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{N}_2 + \text{InN}$ | 3,88 | 367 |
| 184 | $\text{In}_3\text{N}_3 \rightarrow \text{InN}_2 + \text{In}_2\text{N}$ | 1,42 | 134 |

В таблице 90 приведены энергии диссоциации молекул InN_2 , In_2N , In_2N_2 нитридов индия. Показано, что изомер In_2N_2 не является устойчивым по отношению к диссоциации на In_2 и N_2 .

Таблица 90. Энергии диссоциации молекул нитридов индия [741]

| № | Реакции | eV | ΔH , кДж/моль |
|-----|--|-------|-----------------------|
| 185 | $\text{InN}_2 \rightarrow \text{In} + \text{N}_2$ | 0,21 | 20 |
| 186 | $\text{InN}_2 \rightarrow \text{InN} + \text{N}$ | 7,79 | 737 |
| 187 | $\text{InN}_2^+ \rightarrow \text{In}^+ + \text{N}_2$ | 0,44 | 42 |
| 188 | $\text{InN}_2^+ \rightarrow \text{InN}^+ + \text{N}$ | 9,77 | 924 |
| 189 | $\text{In}_2\text{N} \rightarrow \text{In} + \text{InN}$ | 3,49 | 330 |
| 190 | $\text{In}_2\text{N} \rightarrow \text{In}_2 + \text{N}$ | 3,96 | 375 |
| 191 | $\text{In}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{In}^+ + \text{InN}$ | 1,59 | 150 |
| 192 | $\text{In}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{In}_2^+ + \text{N}$ | 2,26 | 214 |
| 193 | $\text{In}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{In} + \text{InN}^+$ | 2,62 | 343 |
| 194 | $\text{In}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{In}_2 + \text{N}_2$ | -0,47 | -45 |
| 195 | $\text{In}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{In} + \text{InN}_2$ | 0,98 | 93 |
| 196 | $\text{In}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{In}_2\text{N} + \text{N}$ | 5,33 | 504 |
| 197 | $\text{In}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{InN} + \text{InN}$ | 6,64 | 628 |
| 198 | $\text{In}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{In}_2^+ + \text{N}_2$ | -0,28 | -25 |
| 199 | $\text{In}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{In}^+ + \text{InN}_2$ | 1,03 | 100 |
| 200 | $\text{In}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{In} + \text{InN}_2^+$ | 1,03 | 100 |
| 201 | $\text{In}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{In}_2\text{N}^+ + \text{N}$ | 7,23 | 684 |
| 202 | $\text{In}_2\text{N}_2^+ \rightarrow \text{InN} + \text{InN}^+$ | 8,72 | 825 |

В таблице 91 приведены энергии диссоциации различных кластеров для In_nN_n ($n = 4-6$) [918].

Таблица 91. Энергия связи на атом (В.Е. per. atom) и энергия диссоциации различных кластеров $In_n N_n$ ($n = 4-6$) [918]

| № | Реакции | M = In | |
|-----|---|--------|----------|
| | | (eV) | кДж/моль |
| 203 | M_4N_4 - - В.Е. Per atom | 3,09 | 297,9 |
| 204 | $M_4N_4 \rightarrow 2M_2N_2$ | 2,93 | 282,5 |
| 205 | $M_4N_4 \rightarrow M_3N_3 + MN$ | 5,68 | 547,6 |
| 206 | $M_4N_4 \rightarrow 2M_2N + N_2$ | 3,84 | 370,2 |
| 207 | $M_4N_4 \rightarrow 2MN_2 + M_2$ | 3,49 | 336,4 |
| 208 | $M_4N_4 \rightarrow M_2N + MN_2 + MN$ | 7,11 | 685,4 |
| 209 | M_5N_5 - - В.Е. Per atom | 3,06 | 295,0 |
| 210 | $M_5N_5 \rightarrow M_4N_4 + MN$ | 4,04 | 389,5 |
| 211 | $M_5N_5 \rightarrow M_3N_3 + M_2N_2$ | 3,08 | 296,9 |
| 212 | $M_5N_5 \rightarrow M_2N_2 + 3MN$ | 13,61 | 1312,0 |
| 213 | $M_5N_5 \rightarrow 2M_2N + N_2 + MN$ | 7,88 | 759,6 |
| 214 | $M_5N_5 \rightarrow 2MN_2 + MN + M_2$ | 7,54 | 726,9 |
| 215 | $M_5N_5 \rightarrow 2M_2N + MN_2 + N$ | 9,85 | 949,5 |
| 216 | M_6N_6 - - В.Е. Per atom | 3,09 | 297,9 |
| 217 | $M_6N_6 \rightarrow M_4N_4 + M_2N_2$ | 1,10 | 106,1 |
| 218 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_3N_3$ | 2,90 | 279,6 |
| 219 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_2N + M_2 + 2N_2$ | 4,68 | 451,2 |
| 220 | $M_6N_6 \rightarrow 2M_2N + M_2N_2 + N_2$ | 4,93 | 571,7 |
| 221 | $M_6N_6 \rightarrow 2MN_2 + M_2N_2 + M_2$ | 4,59 | 442,5 |
| 222 | $M_6N_6 \rightarrow 3M_2N_2$ | 4,02 | 387,5 |
| 223 | $M_6N_6 \rightarrow M_5N_5 + MN$ | 3,70 | 356,7 |

Симова и др. [194] расчетными методами определили геометрическую структуру и энергию диссоциации димерных молекул In_2N_2 . Рассчитывались три реакции диссоциации молекул In_2N_2 , это



Для реакций 224, 225, 226, в зависимости от выбранной структуры, расчетная величина энергии диссоциации находилась в пределах: $-46,0 \div 22,0$ кДж/моль – для реакции 224; $74 \div 151$ кДж/моль – для реакции 225; $184 \div 313$ кДж/моль – для реакции 226.

Зейборак [147, 228] с помощью калориметрии определил стандартную энтальпию образования нитрида индия. Получена величина $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{InN}_{(т)}) = -(146,5 \pm 4,6)$ кДж/моль, которая является более надежной. В таблице 92, взятой из работы [147], приведены экспериментальные результаты различных авторов по энтальпии образования $\text{InN}_{(т)}$.

Таблица 92. Сводные величины $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{InN}_{(т)})$

| Год, литература | Метод | $\Delta H_{f,m}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----------------|-------------------|---|
| 1940, [160] | калориметрический | $-19,2 \pm 3,8$ |
| 1970, [93] | калориметрический | -143,5 |
| 1971, [94] | Кнудсена | $-136,4 \pm 18,8$ |
| 1973, [96] | Кнудсена | $-132,6 \pm 6,3$ |
| 1977, [125] | Кнудсена | $-127,6 \pm 2,5$ |
| 1987, [159] | статический | $-131,4 \pm 6,7$ |
| 2006, [822] | расчет | -78,64 |
| 2006, [147] | калориметрический | $-146,5 \pm 4,6$ |

Зхангом и др. [885, 927] расчетными методами в приближении теории функционала плотности исследованы структуры и электронные свойства кластеров In_nN_2 ($n = 1-10$) и кластеров In_nN ($n = 1-13$). Для кластеров In_nN_2 приведено в виде рисунков 34 структуры, а для кластеров In_nN приведено в виде рисунков 24 структуры. В кластере In_nN_2 при $n < 7$, наблюдается преобладание в кластерах связей N-N, а при $n \geq 7$ имеет место преобладание связей N-In. Связи N-In имеют частично ионный характер в кластерах с $n \geq 7$. Кластер In_8N_2 обладает наибольшей стабильностью среди всех остальных благодаря стабильной кубической структуре. Средние энергии связи в In_nN_2 выше, чем у кластеров In_nN .

Микушкин и др. [489] методом оже-электронной спектроскопии исследовали химические процессы образования и диссоциации узкозонных нитридов InN под действием ионных пучков. Показано, что вторичные ионные каскады, вызванные тяжелыми ионами, стимулируют реакцию нитридизации, гомогенизируют пространственное атомное распределение и смещают динамическое равновесие в сторону образования однофазного раствора. Подтверждена нестабильность InN при температурах роста около 900 К из-за низкой энергии диссоциации нитрида индия.

Криер и др. [913] исследовали температурную зависимость роста и изменения структур моонитрида индия. Образцы InN выращивали на подогреваемой подложке из кремния с помощью молекулярного луча на плазменной установке. Образцы InN исследовали рентгенографически. Показано, что от температуры 670 К до 900 К микроструктуры InN изменялись от конусных, пирамидальных наностержней к гладким структурам.

На рис. 10 приведены экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации нитрида индия. Из рис. 10 видно, что результаты работ [94, 96, 125] удовлетворительно согласуются между собой. Результаты работы [96] (рис. 10) показывают (прямые 1, 2, 3), что равновесные условия

диссоциации InN достигаются при малых диаметрах эффузионного отверстия в камере Кнудсена.

Система таллий-азот

В системе таллий-азот в конденсированном состоянии установлено существование нестабильных нитридов $TlN_{(г)}$ и $Tl_3N_{(г)}$ [26, 58]. Азид $TlN_{3(г)}$ очень нестабилен и плавится при 607 К [58].

Испарение Tl

Пар над $Tl_{(т,ж)}$ состоит в основном из $Tl_{(г)}$. Давление пара Tl при комнатной температуре (298 К) составляет $2,62 \cdot 10^{-26}$ атм, в точке плавления (576 К) давление равно $4,27 \cdot 10^{-11}$ атм, а 1 атм достигается при 1745 К. Заметно жидкий таллий начинает испаряться при температуре выше 800 К. Его давление пара, скорость испарения и соответственно теплота испарения приведены ниже.

| T, К | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P(Tl) \cdot 10^4$, атм | 0,0106 | 0,187 | 1,83 | 11,81 | 55,22 | 202,0 | 611,0 |
| $\Delta H_{v,г}^\circ$, кДж/моль | 171,92 | 171,09 | 170,29 | 169,49 | 168,71 | 167,95 | 167,16 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^\circ(Tl_{(г)}) = 181,25$ кДж/моль [27].

Скорость испарения таллия при комнатной температуре составляет $95,838 \cdot 10^{-26}$, в точке плавления (576 К) становится равной $112,777 \cdot 10^{-11}$, а в точке кипения (1745 К) достигает $15,174$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения таллия для области температур 800-1400 К выражается зависимостью $\lg(W) = -8653/T + 6,21$.

Фробен и др. [934] сочетанием методов Кнудсена, Raman спектров и замороженных при температурах 8-10 К матрицы из Ar, Kr определили энергию диссоциации димера $Tl_{2(г)}$, которая составила 60,6 кДж/моль.

Диссоциация и испарение в системе таллий-азот

Азот и таллий до 873 К не растворяется [116]. Установлены нестабильные соединения TlN и Tl_3N . TlN образуется в электрической дуге между электродами из таллия [26].

Впервые Маргрэйв и др. [30] расчетным методом оценили энергию диссоциации газообразной молекулы $TlN_{(г)}$, которая составила

$$D(TlN) = 217-385 \text{ кДж/моль.}$$

По оценке в работе [99] приводится величина $\Delta H_{at,298}^\circ(TlN_{(г)}) = 730$ кДж/моль.

Нам не известны работы по термодинамике диссоциации и испарения в системе таллий-азот.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов бора, алюминия, галлия, индия и таллия

На рис. 11 приведены зависимости от температуры равновесных давлений азота над нитридами бора, алюминия, галлия, индия. Значительные различия в условиях плавления нитридов (табл. 93) приводят к различиям в возможностях получения кристаллов из высокотемпературных растворов при давлениях азота выше 100 атм.

1. Для InN – при давлении азота $N_2 = 1$ атм InN будет стабилен при температурах до 600 К, и границы стабильности увеличиваются при давлении азота до 10^4 атм на 400 К.

2. Для GaN – при давлении азота $N_2 = 1$ атм GaN будет стабилен до температур 1200 К. При давлении $N_2 = 10^4$ атм границы стабильности GaN увеличиваются на 800 К.

3. Для AlN – при давлении азота $N_2 = 1$ атм AlN будет стабилен до температур 2800 К, а при увеличении давления азота до 10^4 атм границы стабильности AlN увеличиваются на 1000 К.

4. Для BN – при давлении азота $N_2 = 1$ атм BN будет стабилен до температур 3000 К.

5. Соединение TiN_3 очень нестабильно, плавится при 607 К.

В таблице 93 приведены температуры плавления и давление азота, при котором начинается разложение для нитридов BN, AlN, GaN, InN, TiN.

Таблица 93. Температуры плавления и давление N_2 для разложения BN, AlN, GaN, InN, TiN [61, 670]

| Нитрид | $T_{пл}, K$ | $P(N_2), атм$ |
|--------|-------------|------------------|
| BN | 3240 | 1 |
| AlN | 3500 | $2 \cdot 10^2$ |
| GaN | 2800 | $4,5 \cdot 10^4$ |
| InN | 2200 | $6 \cdot 10^4$ |
| TiN | Неизвестно | Неизвестно |

В таблице 94 приведены оценочные величины по энергиям диссоциации и связи нитридов B, Al, Ga, In, Ti по данным разных работ [30, 99, 670, 822, 790]. Эти величины требуют дальнейшего уточнения, особенно работа [822], где указано на отрицательную величину энергии связи.

Таблица 94. Термодинамические характеристики нитридов B, Al, Ga, In, Ti (кДж/моль)

| | BN | AlN | GaN | InN | TiN | Литература, год издания |
|---------------------|---------------|-------|------|------|-----|-------------------------|
| Энергия диссоциации | 550 | 360 | 350 | 300 | 250 | [30], 1955 |
| Энергия диссоциации | 550 ± 100 | 360 | - | - | - | [27], 1981 |
| Энергия атомизации | -1154 | -948 | -905 | -870 | - | [172], 1969 |
| Энергия атомизации | 1275 | 1129 | 920 | 836 | 732 | [99], 1981 |
| Энергия связи | - | 1136 | 899 | 761 | - | [670], 1997 |
| Энергия связи | - | 1276 | 981 | 836 | - | [790], 1999 |
| Энергия связи | - | -1103 | -899 | -786 | - | [822], 2006 |

В таблице 95, взятой из работы [822], приведены рекомендованные термодинамические характеристики для нитрида алюминия, галлия, индия, полученные из ряда литературных источников.

Таблица 95. Стандартная энтальпия образования, стандартная молярная энтропия и стандартная молярная теплоемкость для $A^{III}N$ при $T = 298,15 \text{ K}$ [822]

| Молекула | $\Delta H_f^\circ(298,15 \text{ K})$ (кДж/моль) | $S_m^\circ(298,15 \text{ K})$ (Дж/моль К) | $C_{pm}^\circ(298,15 \text{ K})$ (Дж/моль К) |
|----------|---|---|--|
| AlN | -310,56 | 20,691 | 29,866 |
| GaN | -161,56 | 36,112 | 34,508 |
| InN | -78,64 | 42,513 | 38,151 |

По степени возрастания ионности (ионной связи) гексагональные нитриды sp -элементов III группы можно расположить в ряд InN- GaN- AlN [99, 579, 670].

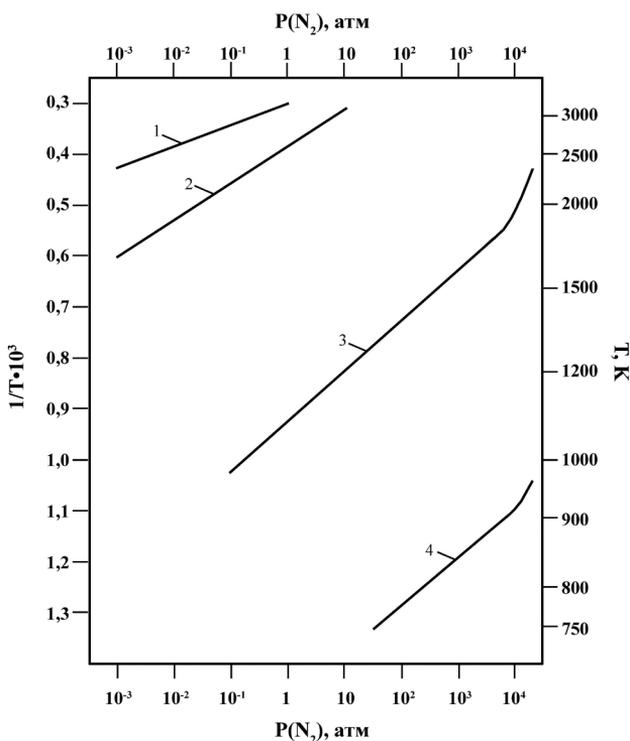


Рис. 11. Равновесное давление азота при диссоциации нитридов B, Al, Ga, In: 1. система $(BN + N_2) - BN$; 2. система $(AlN + N_2) - AlN$; 3. система $(GaN + N_2) - GaN$; 4. система $(InN + N_2) - InN$.

Глава 5. Давление и состав пара над нитридами углерода, кремния, германия, олова, свинца

Углерод

Испарение С

Пар над $C_{(т,ж)}$ состоит из $C_{(г)}$, $C_{2(г)}$, $C_{3(г)}$, $C_{4(г)}$, $C_{5(г)}$. До температур 1000 К в паре присутствует в основном $C_{(г)}$; при 1500 К – 90% $C_{(г)}$, 10% $C_{3(г)}$; при 2000 К – 50% $C_{(г)}$, 4% $C_{2(г)}$, 45% $C_{3(г)}$; при 2500 К – 24% $C_{(г)}$, 7% $C_{2(г)}$, 69% $C_{3(г)}$; при 3000 К – 12% $C_{(г)}$, 8% $C_{2(г)}$, 77% $C_{3(г)}$, 1% $C_{4(г)}$, 2% $C_{5(г)}$. Общее давление пара углерода при комнатной температуре (298 К) составляет $2,5 \cdot 10^{-118}$ атм; в точке плавления (4130 К) давление равно $1,15 \cdot 10^{-1}$ атм, а 1 атм достигает при 4740 К. Заметно углерод начинает испаряться при температурах выше 3000 К.

Общее давление, скорость испарения и теплота сублимации представлены ниже.

| Т, К | 3000 | 3100 | 3200 | 3300 | 3400 | 3500 |
|--|-------|------|------|------|-------|-------|
| $P_{\text{общ.}}(C) 10^4, \text{ атм}$ | 0,495 | 1,24 | 2,95 | 6,61 | 14,11 | 28,95 |

$$\Delta H_{\text{с,г}}^{\circ}(C_{(г)}) = 711,2 \text{ кДж/моль [27].}$$

Скорость испарения углерода при комнатной температуре составляет $22,34 \cdot 10^{-118}$, в точке плавления (4130 К) становится равной $4,80 \cdot 10^{-1}$, а в точке кипения (4740 К) достигает $3,866 \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$ [63].

Испарение фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} и C_{84} [65]

Аллотропные формы углерода, имеющие молекулярное строение, называют фуллеренами. При этом молекулы фуллеренов представляют собой замкнутую решетку, в узлах которой расположены атомы углерода; ее поверхность составляет 12 пятичленных и $(n-20)/2$ шестичленных колец, где n – число атомов углерода в молекуле [65, 183-186]. Фуллерены из специально полученной сажи, а затем посредством экстракции толуолом, обычно содержат 75-85% C_{60} , 15-25% C_{70} и до 1% высших фуллеренов (C_n , $n > 70$). Разделение фуллеренов производили с помощью жидкостной хроматографии. Фуллерен является метастабильной фазой, и при температуре выше 1000 К происходит его деструкция в конденсированном состоянии с образованием нелетучих форм углерода.

В литературе имеется ряд работ по определению давления насыщенного пара и энтальпии сублимации фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , обзор по которому дан в работе [65]. В таблице 96 приведены рекомендованные результаты.

Таблица 96. Величины давления насыщенного пара и энтальпии сублимации для фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} [65]

| Фуллерен | Темпера-турный интервал, К | $\lg(p/\text{атм}) = -A/T + B$ | | Т, К | кДж/моль | |
|----------|----------------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------|----------------------------|
| | | А | В | | $\Delta H_{s,t}^{\circ}$ | $\Delta H_{s,298}^{\circ}$ |
| C_{60} | 560-990 | 8738 | 5,85 | 750 | 169 ± 9 | 172 ± 11 |
| C_{70} | 650-904 | 9768 | 6,23 | 773 | 187 ± 15 | |
| C_{76} | 637-1069 | 10027 | 5,94 | 831 | 192 ± 6 | |
| C_{84} | 658-1190 | 10760 | 5,92 | 899 | 206 ± 5 | |

В таблице 97 приведены давление пара и скорости испарения фуллеренов для ряда температур, рассчитанные по данным [65].

Таблица 97. Давление пара и скорости испарение фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} (Р, атм, W, г/см²·сек)

| Т, К | | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
|----------|----------------|----------|----------|--------|-------|--------|-------|
| C_{60} | $P \cdot 10^6$ | 0,00195 | 0,234 | 9,79 | 138,0 | 1290,0 | - |
| | $W \cdot 10^4$ | 0,000947 | 0,105 | 4,12 | 54,7 | 470 | - |
| C_{70} | $P \cdot 10^6$ | - | 0,0191 | 1,046 | 58,8 | 442,0 | - |
| | $W \cdot 10^4$ | - | 0,00923 | 0,475 | 25,2 | 179,6 | - |
| C_{76} | $P \cdot 10^6$ | - | 0,00417 | 0,256 | 6,27 | 81,6 | 667,0 |
| | $W \cdot 10^4$ | - | 0,00211 | 0,121 | 2,79 | 34,6 | 269,0 |
| C_{84} | $P \cdot 10^6$ | - | 0,00036 | 0,0305 | 0,91 | 14,5 | 138,0 |
| | $W \cdot 10^4$ | - | 0,000192 | 0,0151 | 0,427 | 6,46 | 58,6 |

Пан, Маргрейв и др. [869] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение фуллеренов C_{60} и C_{70} в температурной области 640-800 К. Получены энтальпии сублимации: $\Delta H_{s,707}^{\circ}(C_{60}) = 167,6 \pm 5$ кДж/моль; $\Delta H_{s,739}^{\circ}(C_{70}) = 179,7 \pm 10$ кДж/моль.

Отношение давлений составило: $P(C_{60})/P(C_{70}) = 4$ при 667 К и 8 при 800 К.

Митсухо и др. [176] расчетными методами исследовали гигантские фуллерены C_n ($n = 60, 80, 180, 240, 320, 500, 540, 720, 960$), а также гиперфуллерены (системы, состоящие из фуллеренов различного размера, вложенных друг в друга) $C_{60}@C_{180}$, $C_{60}@C_{240}$, $C_{60}@C_{540}$, $C_{240}@C_{540}$, $C_{60}@C_{240}@C_{540}$. Приведены структуры, и энтальпии образования (табл. 98, 99), за исключением C_{80} , C_{320} и C_{500} – структуры которых не удалось оптимизировать. Для системы $C_{60}@C_{240}$ обнаружено возрастание энергии при смещении ее центра масс относительно масс внешней оболочки C_{240} . Показано, что вращение этого фрагмента вокруг оси пятого порядка C_{240} сопровождается незначительным (4,6 кДж/моль) энергетическим барьером, в то время как для аналогичного вращения оболочки C_{240} в системе $C_{60}@C_{240}@C_{540}$ он составляет 123,3 кДж/моль.

Таблица 98. Энтальпии образования гигантских фуллеренов [176, 870, 871]

| Фуллерен | Энтальпии образования | |
|-----------|-----------------------|--------------------------|
| | ΔH , кДж/моль | $\Delta H(c)$, кДж/моль |
| C_{60} | 2396,0 [870] | 40,0 |
| C_{60} | 2278,0 [871] | 38,0 |
| C_{60} | 2445,0 [870] | 41,0 |
| C_{78} | 2917,0 [870] | 37,0 |
| C_{180} | 4777,0 | 28,0 |
| C_{240} | 5739,0 | 24,0 |
| C_{540} | 10209,0 | 19,0 |
| C_{720} | 13151,0 | 18,0 |
| C_{960} | 15459,0 | 16,0 |

c – химическая связь на 1 атом углерода.

Таблица 99. Энтальпии образования гиперфуллеренов (кДж/моль) [176]

| Гиперфуллерены | $C_{60}@C_{180}$ | $C_{60}@C_{240}$ | $C_{240}@C_{540}$ | $C_{60}@C_{540}$ | $C_{60}@C_{240}@C_{540}$ |
|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------|
| ΔH_f , кДж/моль | +662,0 | -542,0 | -1050,0 | -83,0 | -172,0 |

Система азот-углерод

В системе азот-углерод в газообразном состоянии существуют CN (циан), NCN (динитрид углерода), CNN (карбид диазота), CNC (дикарбид азота), CCN (нитрид диуглерода), C_2N_2 (дициан), а также C_3N , C_4N , C_5N , C_4N_2 , C_2N_5 [26, 27, 182, 947, 1020, 1255, 1332, 1350].

Азот с фуллеренами образует в газообразном состоянии ионы $C_{60}N^+$, $C_{70}N^+$, которые получены с помощью масс-спектрометра при столкновении частиц C_{60}^+ , C_{70}^+ с высокой энергией с азотом [112].

Бурьев [110] для энергии смешения углерода с азотом приводит величину равную +50 кДж/г-атом.

Испарение нитридов углерода

Определение энтальпий реакций диссоциации и образования ряда молекул системы азот-углерод определено методами фотоионизации, фотодиссоциации и др. [27]. В таблице 100 приведены энтальпии реакций диссоциации ряда молекул системы азот-углерод и энтальпии образования этих молекул, взятые из справочника [27].

Таблица 100. Энтальпии реакций (1-6) диссоциации и образования молекул в системе азот-углерод (ΔH , кДж/моль) [27]

| № | Реакция | $\Delta H_{r,0}^\circ$ | $\Delta H_{f,0}^\circ$ |
|---|-------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | $CN_{(r)} = C_{(r)} + N_{(r)}$ | 745 | 437 |
| 2 | $NCN_{(r)} = 2N_{(r)} + C_{(r)}$ | 1353 | 300 |
| 3 | $CNN_{(r)} = C_{(r)} + 2N_{(r)}$ | 1252 | 400 |
| 4 | $CNC_{(r)} = 2C_{(r)} + N_{(r)}$ | 1243 | 650 |
| 5 | $CCN_{(r)} = 2C_{(r)} + N_{(r)}$ | 1293 | 600 |
| 6 | $C_2N_{2(r)} = 2C_{(r)} + 2N_{(r)}$ | 2057 | 309 |

В таблице 102, по данным [26], приведены парциальные давления компонентов и составы газовой фазы над системой N-C при суммарном давлении 1 атм. Показано, что при температурах до 2000 К основными компонентами, кроме молекулярного азота, являются $C_2N_{2(r)}$, $CN_{(r)}$, $NCN_{(r)}$, $C_3N_{(r)}$. С повышением температуры состав газовой фазы усложняется, и при 3500 К в заметных количествах в нем присутствуют почти все учтенные в расчетах химические соединения азота с углеродом. При этом значительный вклад в состав газовой фазы вносят и чисто углеродные молекулы, так как температура кипения графита ($\Sigma P_{C_x} = 1$ атм) равна 3990 К. При 3900 К давление углеродных компонентов насыщенного пара составляет 58% (0,58 атм), молекулярного азота – 14,63% (0,147 атм), остальные углеродные соединения азота – 27,4%. Доля азота, связанного в углеродные соединения, составляет ~ 50%. Таким образом, высокие температуры интенсифицируют процесс связывания азота в химические соединения с углеродом. Расчетные данные [139] по энергиям диссоциации молекул CN, C_2N , C_3N , C_4N , C_5N приведены в таблице 101.

Таблица 101. Энергии диссоциации ряда молекул в системе C-N [139]

| № | Реакция | ΔH° , кДж/моль |
|----|------------------|-----------------------------|
| 7 | $CN = C + N$ | 757 |
| 8 | $C_2N = C_2 + N$ | 794 |
| 9 | $C_3N = C_3 + N$ | 740 |
| 10 | $C_4N = C_4 + N$ | 807 |
| 11 | $C_5N = C_5 + N$ | 556 |

Таблица 102. Параметры газовой фазы над системой N-C [26]

| Параметры | Температура, К | | | | | | |
|---------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 | 3900 |
| -lg P(N) | 21,532 | 13,180 | 9,048 | 6,532 | 4,860 | 3,680 | 3,336 |
| -lg $\Sigma P^o(C)$ | 29,292 | 16,647 | 9,940 | 5,770 | 2,980 | 0,987 | -0,243 |
| -lg $P^o(C)$ | 29,293 | 16,772 | 10,526 | 6,789 | 4,305 | 2,539 | 1,459 |
| -lg $\Sigma P^o(C_x)$ | 29,293 | 16,725 | 10,230 | 6,162 | 3,411 | 1,443 | 0,235 |
| -lg P(CN) | 17,681 | 10,006 | 6,254 | 3,988 | 2,494 | 1,450 | 1,195 |
| -lg P(NCN) | 14,023 | 8,605 | 5,995 | 4,365 | 3,296 | 2,571 | 2,892 |
| | 20,642 | 13,090 | 9,368 | - | 5,320 | - | - |
| -lg P(CNN) | 19,023 | 11,932 | 8,496 | 6,372 | 4,972 | 4,010 | 4,392 |
| | 28,623 | 18,360 | 13,331 | - | 8,277 | - | - |
| -lg P(CNC) | 27,394 | 15,917 | 10,276 | 6,839 | 4,590 | 3,018 | - |
| | 29,357 | 12,566 | 7,744 | 4,850 | 2,939 | 1,604 | 1,180 |
| -lg P(CCN) | 24,523 | 13,930 | 8,704 | 5,563 | 3,491 | 2,044 | 1,549 |
| -lg P(C ₂ N ₂) | 13,908 | 8,386 | 5,747 | 4,107 | 3,034 | 2,309 | 2,643 |
| -lg P(C ₃ N) | 20,706 | 11,225 | 7,021 | 4,315 | 2,537 | 1,307 | 0,953 |
| -lg P(C ₄ N) | 27,751 | 16,208 | 10,539 | 7,143 | 4,914 | 3,369 | 2,829 |
| -lg P(C ₅ N) | 38,824 | 23,036 | 15,298 | 10,608 | 7,552 | 5,421 | 4,539 |
| -lg P(C ₄ N ₂) | 23,522 | 14,128 | 8,657 | 6,632 | 4,767 | 3,477 | 3,547 |
| -lg ΣP | 13,661 | 8,174 | 5,420 | 3,536 | 2,024 | 0,807 | -0,833 |

| Объемный состав, % | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| N | - | - | 0,02 | 0,10 | 0,15 | 0,13 | 0,05 |
| ΣC_x | - | - | - | 0,24 | 4,11 | 23,10 | 57,95 |
| C | - | - | - | 0,06 | 0,52 | 1,85 | 3,46 |
| CN | 0,01 | 1,47 | 23,02 | 35,31 | 33,91 | 22,73 | 6,35 |
| C_3N | - | 0,09 | 2,51 | 16,63 | 30,71 | 31,59 | 11,09 |
| C_4N | - | - | - | 0,02 | 0,13 | 0,27 | 0,15 |
| C_2N_2 | 56,58 | 61,36 | 47,13 | 26,85 | 9,78 | 3,14 | 0,23 |
| C_4N_2 | - | - | 0,06 | 0,08 | 0,18 | 0,21 | 0,03 |
| NCN | 43,41 | 37,06 | 26,63 | 14,82 | 5,35 | 1,72 | 0,13 |
| CNN | - | 0,02 | 0,11 | 0,15 | 0,11 | 0,06 | - |
| CNC | - | - | 0,47 | 4,85 | 12,17 | 15,94 | 6,58 |
| CCN | - | - | 0,05 | 0,94 | 3,41 | 5,79 | 2,81 |
| N_2 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 99,0 | 85,17 | 14,63 |
| $N_{\text{св}}^{\text{э}}, \%$ | $2,2 \cdot 10^{-12}$ | $6,65 \cdot 10^{-7}$ | $2,93 \cdot 10^{-4}$ | 0,021 | 0,56 | 7,31 | 48,6 |

Прадип и др. [809] методом масс-спектрометрии исследовали состав пара над графитом в присутствии азота. В парогазовой фазе найдены газообразные молекулы $C_{70}N_2$, $C_{69}N_2$, $C_{69}N$, $C_{59}N_6$, $C_{59}N_4$, $C_{52}N_2$, $C_{56}N_4$, $C_{59}N$.

Фоулер и др. [609] расчетным методом изучили электронное строение, структуру и стабильность кластера $C_{28}N_4$. Показано, что четырехвалентность кластера C_{28} подтверждается замкнутостью оболочек для $C_{28}N_4$, $C@C_{28}$.

Мартин и др. [630] неэмпирическими методами исследовали структуру и электронные состояния молекул $C_2N_{(r)}$ и $CN_{2(r)}$. Показано, что обе молекулы являются устойчивыми с энергиями атомизации равными 1206 ± 8 кДж/моль для $CN_{2(r)}$ и 1229 ± 8 кДж/моль для $C_2N_{(r)}$.

Ванг и др. [692, 849] методом расчета определили структуру и некоторые термодинамические свойства разнородных фуллеренов, как $C_{24}N_4$, $C_{36}N_4$, $B_6N_{10}C_{12}$, $C_{12}N_{16}$, $B_{12}C_{12}N_4$.

В таблице 103 приведены полученные результаты для данных и других молекул с учетом различных структур молекулы $B_6N_{10}C_{12}$.

Таблица 103. Общие энергии, энтальпии образования и энергии ионизации ряда сложных молекул [849]

| Вещества | Общая энергия (eV) | Теплота образования, кДж/моль | Энергия ионизации (eV) |
|-------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------|
| C_{28} | -3544 | 3641 | 8,84 |
| C_{28} | -7636 | 3634 | 9,13 |
| $C_{24}N_4$ | -3868 | 3018 | 9,76 |
| $B_6N_{10}C_{12}$ | -4007 | 2327 | 9,04 |
| $B_6N_{10}C_{12}$ | -4007 | 2372 | 8,81 |
| $B_6N_{10}C_{12}$ | -4006 | 2421 | 8,76 |
| $B_6N_{10}C_{12}$ | -4006 | 2421 | 8,76 |
| $C_{12}N_{16}$ | -4821 | 3170 | 9,86 |
| $B_{12}C_{12}N_4$ | -3178 | 2806 | 8,74 |
| $C_{36}N_4$ | -5400 | 3255 | - |

Использовали химические реакции (12, 13) для получения величин энтальпии, энтропии и теплоемкости сложных молекул $C_{24}N_4$ и $B_6N_{10}C_{12}$ (табл. 104).

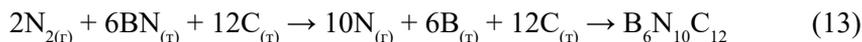
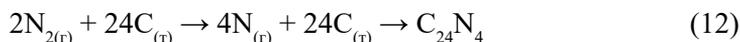
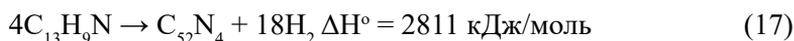
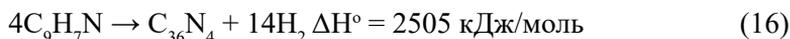
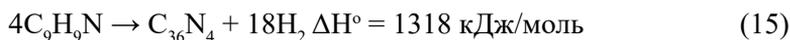
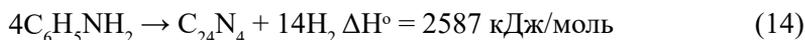


Таблица 104. Термодинамические свойства $C_{24}N_4$ и $B_6N_{10}C_{12}$ при 298 К

| Вещества | Энтальпия (Дж/К/моль) | Энтропия (Дж/К/моль) | Теплоемкость (Дж/К/моль) |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| $C_{24}N_4$ | 24461 | 365 | 194 |
| $B_6N_{10}C_{12}$ | 28809 | 399 | 226 |

Доказано, что структура геометрии $C_{24}N_4$ подобна структуре C_{28} . Подробнее свойства разнородных фуллеренов приведены в главе 4 в разделе системы В-N. Ниже приведены энтальпии реакции и реакции, с помощью которых можно получать разнородные фуллерены.



Хугбанкс и др. [794] расчетными методами предложили структуру нитрида β - C_3N_4 . Рассчитано, что прочность химической связи в молекуле C_3N_4 между атомами азота N-N составляет 223 кДж/моль.

Одинцов и др. [639, 640, 645] оценивали условия термодинамической стабильности нитрида углерода, имеющего структуру β - C_3N_4 . Показано, что теоретически процесс адиабатического взрыва с последующим изохорическим остыванием может быть использован для синтеза ковалентного нитрида углерода β - C_3N_4 . Для осуществления этого пути синтеза β - C_3N_4 может быть использован цианотриазид C_3N_{12} и триазидотрицианобензол C_9N_{12} .

Фенг и др. [691] в целях поиска нитрида углерода (C_3N_4) использовали метод дифракции электронов. Они наблюдали формирование кристаллической β -фазы C_3N_4 в аморфных пленках из Si и NaCl, которые бомбардировали кластерными ионами, содержащими атомы углерода и азота.

Баддинг и др. [646] провели термодинамические расчеты о возможности образования β - C_3N_4 из углерода и азота при высоком давлении. Отмечено, что каркасная структура β - C_3N_4 (в работе [646] даны рисунки этой структуры) состоит из тетраэдрических координированных sp^3 -атомов углерода и атомов азота в тригональной sp^2 -координации, связанных только с атомами углерода. В таблице 105 приведены вычисленные энергии связи для фрагментов $C_{3/4}N$ и $CN_{3/4}$ равные 858-915 и 947-990 (кДж/моль). Приведены энтальпии образования названных фрагментов $C_{3/4}N$ и $CN_{3/4}$ по реакции 19 (см. таблица 105) равные 147-204 и 97-140 кДж/моль соответственно.

Таблица 105. Энергия связи и энтальпия образования (кДж/моль) $C_{3/4}N$ и $CN_{3/4}$ [646]

| Структурная единица | E_{coh} (кДж/моль) | Lone-pair repulsion (кДж/моль) | $E_{\text{coh corrected}}$ (кДж/моль) | $E_{\text{coh theory}}$ (кДж/моль) | ΔH_f° (кДж/моль) |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| $C_{3/4}N$ | 858-915 | 52 | 806-863 | 813 | 147-204 |
| $CN_{3/4}$ | 947-990 | 16 | 931-974 | | 97-140 |



$$\Delta H_f^\circ = 3/4(717) + 1/2(945) - E_{\text{coh}^? C_{3/4}N}$$

В таблице 106 содержатся сведения по энтропии, энтальпии и энергии Гиббса при образовании $C_{3/4}N$ и $CN_{3/4}$, которые имеют различные величины, связанные с различным выбором структур при расчетах и соответственно с различными абсолютными величинами.

Таблица 106. Энтропии, энтальпии и энергии Гиббса образования структурных единиц [646]

| Структурная единица | ΔS° (Дж/К моль) | ΔS_f° (Дж/К моль) | ΔH_f° (кДж/моль) | ΔG_f° (кДж/моль) |
|---------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $C_{3/4}N$ | 19 | -78 | 147-204 | 171-227 |
| $CN_{3/4}$ | 19 | -55 | 97-140 | 113-156 |

Расчет энтальпии образования структуры молекулы $CN_{3/4(t)}$ проводился по реакции 20.



$\Delta H_f^\circ = (717) + 3/8(945) - E_{\text{coh}^? C_{3/4}N}$ в диапазоне 97-140 кДж/моль (табл. 106).

В таблице 107 приведены изменения энергии Гиббса при образовании $C_{3/4}N$ и $CN_{3/4}$ в зависимости от давления азота при 298 К. Увеличение давления свыше 100 ГПа приводит к $\Delta G_f = -225$ кДж/моль, что указывает на возможность получения β - C_3N_4 . Возрастание содержания азота в нитриде углерода сопровождается ослаблением связи C-N ввиду усиления отталкивания атомов азота. В работе [646] отмечается принципиальная возможность синтеза нитрида углерода, т.к. в настоящее время достижимы постоянные давления до 200 ГПа.

Таблица 107. Изменение энергии Гиббса при образовании нитридов углерода в зависимости от давления азота при 298 К [646]

| Структурная единица | ΔG^p (кДж/моль) | | |
|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|
| | P = 50 ГПа | P = 100 ГПа | P = 150 ГПа |
| $C_{3/4}N$ | -147 | -195 | -225 |
| $CN_{3/4}$ | -101 | -130 | -153 |

Корсунский и Пепекин [671] провели объемный обзор (библиография 144 ссылки) по проблеме получения гипотетического кристаллического нитрида углерода (C_3N_4). В обзоре представлены сведения о структуре кристалла, характере химической связи и физических свойствах нитрида углерода. Описаны эксперименты, выполненные с целью получения нитрида углерода, и охарактеризованы свойства синтезированных материалов. Приведены результаты термодинамических расчетов нитрида углерода и процессов его синтеза с использованием результатов работы [646].

Стивенс и др. [657] методом электронного микропробного анализа исследовали фазовое поведение аморфного прототипа нитрида углерода (p-CN), обладающего sp^2 -связью. Этот материал близок по составу к гипотетическому соединению C_3N_4 по обладанию sp^3 -связью. Исследования проводили в диапазоне до 2300 К и давлении до 20 ГПа. Показано, что процесс разложения p-CN выше 3 ГПа и 820 К происходит с выделением N_2 . С расчетом давления температура разложения p-CN растет по схеме: 845 К при 10 ГПа; 979 К при 15,7 ГПа; 1020 К при 20,0 ГПа.

Кудряшов и др. [693] показали, что в результате исследования термодинамики лазерного испарения аморфного нитрида углерода дают возможность получить оптимальные условия для лазерного напыления кристаллических пленок сверхтвердого нитрида углерода.

Чен и др. [810, 811, 812] расчетными методами изучили геометрические структуры и термодинамические свойства гетерофуллеренов нитрида углерода: $C_{52}N_2$; $C_{60-x}N_x$ ($x = 2-8$); $C_{68}N_2$; $C_{56}N_4$; $C_{54}N_6$; $C_{52}N_8$. В таблице 108 приведены средние величины по энтальпиям образования, атомизации, изученных гетерофуллеренов нитридов углерода.

Таблица 108. Энтальпии образования гетерофуллеренов нитридов углерода [810, 811, 812]

| Энтальпия | $C_{68}N_2$ | $C_{58}N_2$ | $C_{56}N_4$ | $C_{54}N_6$ | $C_{52}N_8$ |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ΔH_f (кДж/моль) | 4041 | 3874 | 3793 | 3792 | 3818 |
| ΔH_{at} (кДж/моль) | 58299 | 49450 | - | - | - |

Арванитидис и др. [703] с помощью спектроскопии изучили влияние высокого давления (до 10 ГПа) на изменение структуры димера ($C_{59}N$)₂. Показано, что структура модификации ($C_{59}N$)₂ связана с сосуществованием внутридимерного мостика C-C.

Бутчер и др. [702] методом Кнудсена и фотоэмиссионной масс-спектрометрии при испарении обрезков $C_{59}N$ при температуре 820 К нашли мономерную молекулу $C_{59}N_{(r)}$. Энергетический предел взаимодействия между мономерами $C_{59}N$ - $C_{59}N$ может составлять 77 кДж/моль.

Алвес и др. [748] предложили новую структуру (C_3N_4), родственную структуре графита, но имеющую орторомбическую решетку и иное расположение углеродных вакансий.

Сомерфельд [701] указал на существование метастабильных дианионов CN_2^{-2} .

Бурдина и др. [718] разработали методику получения объемных кристаллов нитрида углерода (C_3N_4) из аморфных веществ, содержащих азот и углерод при сверхвысоких давлениях и температурах в присутствии затравок кристаллических пленок C_3N_4 полученных методом лазерно-электрического разряда.

Хашимото и др. [723] расчетным путем с помощью молекулярно-динамического метода изучена структура основного состояния β - C_3N_4 . Показано, что структура основного состояния β - C_3N_4 обладает $R\bar{3}m$ -симметрией.

Чен и др. [724, 872, 873, 874] провели систематическое теоретическое изучение структур гетерофуллеренов $C_{70-x}N_x$ ($x = 2-10$); $C_{68}N_2$; $C_{58}N_2$; $C_{60-x}N_x$ ($x = 2-8$) с помощью полуэмпирических и неэмпирических методов как MNDO, AM1, PM3. В таблице 109 приведены энтальпии образования для ряда стабильных изомеров, полученные разными методами расчета и для различных структур гетерофуллеренов. От различных выбранных структур разница в энтальпии образования может составлять до 400 кДж/моль.

Таблица 109. Энтальпии образования ряда гетерофуллеренов, полученные разными методами расчета [724, 872, 873, 874]

| Фуллерен | Метод расчёта для разных структур ΔH_f , кДж/моль | | |
|----------------|---|-----------|-----------|
| | MNDO | AM1 | PM3 |
| $C_{60}N_2$ | 3933-3938 | 4535-4540 | 3645-3653 |
| $C_{66}N_4$ | 3929-4159 | 4619-4807 | 3578-3777 |
| $C_{64}N_6$ | 3913-4055 | 4698-4807 | 3432-3645 |
| $C_{60}N_{10}$ | 3917-4297 | 4882-5317 | 3398-3656 |
| C_{60} | 3634 | 4069,0 | 3394,6 |
| C_{70} | 3927 | - | - |
| $C_{68}N_2$ | 4068 | - | - |
| $C_{58}N_2$ | 3770 | 4306 | 3476 |
| $C_{56}N_4$ | 3720 | 4347 | 3382 |
| $C_{54}N_6$ | 3691 | 4419 | 3310 |
| $C_{52}N_8$ | 3720 | 4505 | 3234 |

Для энергий атомизации C_{70} и $C_{68}N_2$ дают соответственно величины -58625 кДж/моль и -58296 кДж/моль.

Соложенко и др. [503] провели синтез графитоподобного нитрида углерода с стехиометрией близкой к CN путем термического разложения при температурах 1070-1200 К тройных C-N-H ($C_3N_4H_x$) фаз при высоких давлениях 4,8-6,2 ГПа.

Жук и др. [736] провели обзор различных кристаллических структур на основе углерода и азота – как вновь предсказанных, так и уже

синтезированных. Осуществлен расчет порошковых дифрактограмм теоретически предсказанных кристаллических модификаций нитрида углерода C_3N_4 . Проанализированы известные подходы к синтезу сверхтвердого кристаллического нитрида углерода. Выполнен обзор экспериментальных работ, направленных на получение сверхтвердого нитрида углерода путем воздействия высокими давлениями и температурами. В работе [736] сделан вывод, что твердые кристаллические фазы нитрида углерода, вероятнее всего, существует, но вопрос о времени жизни этих фаз в метастабильном состоянии при нормальных условиях пока остается открытым.

Янг и др. [737] в полуэмпирическом приближении AM-1 и MNDO исследовали равновесную геометрическую структуру, теплоту образования и атомизации изомеров $C_{34}N_2$, образуемых на основе фуллерена C_{36} . Для энтальпии атомизации изомера $C_{34}N_2$ и фуллерена C_{36} получены величины равные -27800 кДж/моль и -28090 кДж/моль. Они получены по реакции 21, поэтому имеют отрицательную величину.



Для энтальпии образования $C_{34}N_2$ дана величина равная -1395 кДж/моль. Дымонт и др. [513] провели синтез нитрида углерода в автоклаве при давлении $6 \cdot 10^4$ атм и температурах $510-1070$ К. Получены образцы нитрида углерода с тетрагональной кристаллической структурой.

Денг и др. [244] методом имплантации ионов азота в графит получили соединение CN_x в виде пленок.

Зхен-чанг и др. [257] провели теоретическое изучение структуры и стабильности ионов $C^m N_2$ ($m = 1-14$). Найдено, что катионы $C^m N_2$ ($m = 2-14$) и анионы $C^m N_2$ ($m = 6-14$) имеют линейные конфигурации (кроме катиона $C_{11}N_2^+$, тогда как $C^m N_2$ ($m = 1-15$) находятся в цепной конфигурации. Относительные стабильности кластеров обнаруживают чередование в соответствии с четными и нечетными величинами m , причем соотношение стабильности с четностью m противоположно для катионов и анионов.

Вейхрич и др. [240] теоретически изучили структуру и электронные свойства новой модели динитрида углерода – CN_2 с предполагаемой структурой пирита.

Кундоо и др. [488] при атмосферном давлении и при температурах менее 350 К электролизом раствора метанол-мочевина под высоким напряжением осаждали на стеклянные подложки покрытые кремнием. Была получена теоретически прогнозируемая фаза $\beta-C_3N_4$.

Чучев и др. [514] теоретически провели изучение электронной структуры и энергии прочности для нитридов углерода C_5N_2 , C_6N_2 .

Зи-Бин и др. [298] с помощью импульсного дугового разряда из метанола и водного аммиака получили кристаллические соединения C_3N_4 в виде пленок.

В работе [404] химики из технического университета Хемнитца с помощью органических соединений, в которых содержится $93,3\%$ азота, получили соединение CN_{12} , которое обладает экстремально высокими твердостью и износостойкостью.

Прадхан и др. [485] показали, что соединение C_3N_4 имеет кубическую структуру и является неустойчивым соединением даже при высоком давлении азота порядка $3,79 \cdot 10^6$ атм.

Сивков и др. [768] провели исследования по прямому плазмодинамическому синтезу ультрадисперсных кристаллических фаз в системе C-N. Полученный продукт содержит фазу, близкую к расчетной модели нитрида углерода α - C_3N_4 .

Ахмедов и др. [1246] проанализировали результаты теоретических и экспериментальных исследований структуры и свойств полимерных нитридов углерода. Описаны различные способы синтеза этих соединений с использованием богатых азотом предшественников синтеза.

Ху и др. [1230] теоретически при высоких давлениях и температурах из соединения $(C_3N_3)(N_3)_3$ получили соединение C_3N_{12} богатое азотом.

Кновн и др. [800] синтезировали соединение C_2N_{14} со структурой тетразида.

Система кремний-азот

В системе кремний-азот в конденсированном состоянии образуется нитрид $Si_3N_{4(r)}$ [213, 254, 500, 526, 552, 596, 620, 796, 867, 868, 1278, 1333, 1347], который не плавится, а разлагается при ≈ 2070 К. Температура плавления Si_3N_4 должна быть существенно выше 2170 К, когда равновесное давление азота при диссоциации Si_3N_4 достигает 1 атм [27, 213]. Кроме равновесного Si_3N_4 существует тетраазид $Si_3(N_3)_4$, полученный химическим путем [58]. Указывается на существование нитрида SiN [1365].

Ванг и др. [1266] с использованием предварительно протестированного приближения исследовали структурные и энергетические свойства кластеров Si_nN_m с $n + m \leq 4$. Показано, что наиболее устойчивыми для этих кластеров являются изомеры SiN_2 ($Si-N = N$, $^3\Sigma^-$), Si_2N ($Si = N = Si$, $^2\Pi$), SiN_3 ($Si = N-N = N$, A'), Si_3N (Y-типа, 2B_1) и Si_2N_2 ($Si^2 = N = N = Si$, $^1\Sigma_g^+$). На основе неэмпирического приближения изучены первые десять электронных переходов для наиболее устойчивых изомеров исследованных кластеров.

Фабиан и др. [1223] предложили метод получения нитрида кремния (Si_3N_4). Это синтез жидкокристаллических фаз в жидком аммиаке при (-50 °C) с последующим медленным нагреванием до 800 °C.

Испарение Si

Пар над $Si_{(г,ж)}$ состоит из $Si_{(r)}$, $Si_{2(r)}$ и $Si_{3(r)}$. До температур 1500 К в паре присутствует в основном $Si_{(r)}$; при 2000 К – 94,8% $Si_{(r)}$, 4,94% $Si_{2(r)}$ и 0,26% $Si_{3(r)}$, а при 2500 К пар содержит 90% $Si_{(r)}$; 9,0% $Si_{2(r)}$ и 1,0% $Si_{3(r)}$. Давление пара кремния при комнатной температуре (298 К) составляет $8,9 \cdot 10^{-72}$ атм; в точке плавления (1690 К) давление равно $5,66 \cdot 10^{-7}$ атм, а 1 атм достигается при 3515 К. Заметно кремний начинает испаряться при температурах выше 1800 К. Его давление, скорость испарения и соответственно теплота испарения представлены ниже.

| Т, К | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Si}) \cdot 10^4$, атм | 0,031 | 0,124 | 0,428 | 1,31 | 3,65 | 9,16 | 21,42 |
| $\Delta H_{\text{в,р}}^\circ$, кДж/моль | 399,0 | 391,0 | 390,9 | 390,4 | 390,0 | 389,1 | 388,8 |

Примечание. $\Delta H_{\text{s,0}}^\circ(\text{Si}_{(г)}) = 445,3$ кДж/моль [27].

Скорость испарения кремния при комнатной температуре составляет $121,16 \cdot 10^{-72}$, в точке плавления (1690 К) становится равной $32,35 \cdot 10^{-7}$, а в точке кипения (3515 К) достигает $3,964$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения кремния в области температур 1800-2400 К выражается уравнением $\lg(W) = -20023/T + 6,36$.

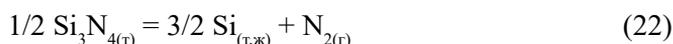
Диссоциация и сублимация нитридов в системе кремний-азот

Гингерич и др. [876, 887] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с применением камер Кнудсена из графита и нитрида бора в области 1617-1793 К исследовали испарение порошка кремния. В масс-спектре найдены ионы Si_n^+ ($n = 1-7$). Определены энтальпии образования и атомизации молекул: $\text{Si}_{2(г)}$, $\text{Si}_{3(г)}$, $\text{Si}_{4(г)}$, которые приведены в таблице 110.

Таблица 110. Термодинамические величины Si_n ($n = 2,4$) (ΔH , кДж/моль) [876, 887]

| Молекула | $\Delta H_{\text{ат,0}}^\circ$ | $\Delta H_{\text{ф,0}}^\circ$ |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Si}_{2(г)}$ | 319 ± 7 | 584 ± 7 |
| $\text{Si}_{3(г)}$ | 705 ± 16 | 649 ± 16 |
| $\text{Si}_{4(г)}$ | 1160 ± 22 | 643 ± 22 |

Хинке и др. [114] статическим методом в области температур 1606-1802 К исследовали равновесие реакции



Нитрид кремния получали из порошка кремния при нагревании его в графитовой трубе при 1675 К и давлении азота около 1 атм в течение 30 минут. Полученный таким образом продукт состоял на 75% из нитрида кремния. Затем камера откачивалась и отсоединялась от вакуумной системы. Нагревалась графитовая труба до заданной температуры и по манометру следили за установлением равновесия реакции 22. Экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(г)}$ приведены в таблице 111 и на рис. 12, которые описываются температурной зависимостью $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -19348/T + 8,59$.

Таблица 111. Давление пара азота при диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(г)}$ [114]

| Т, К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^4$, атм | Т, К | $P(\text{N}_2) \cdot 10^4$, атм |
|------|----------------------------------|------|----------------------------------|
| 1606 | 3,5 | 1739 | 32,0 |
| 1638 | 6,0 | 1779 | 54,0 |
| 1675 | 8,7 | 1802 | 72,0 |
| 1709 | 16,1 | | |

В справочнике [27] по данным работы [114] получены величины по теплоте образования $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ в виде: II закон – $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}) = -663 \pm 90$ кДж/моль, III закон – $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}) = -828 \pm 10$ кДж/моль.

Пелке и др. [109] статическим методом в области температур 1640-1973 К исследовали равновесие реакций 23, 24. Приведена серия экспериментов по определению давления азота при взаимодействии кремния с азотом и нитридом кремния. Снято около 40 точек с разным содержанием кремния в нитриде. В области температур 1686-1973 К изучалось равновесие реакции 23



а также 1686 К реакция 24

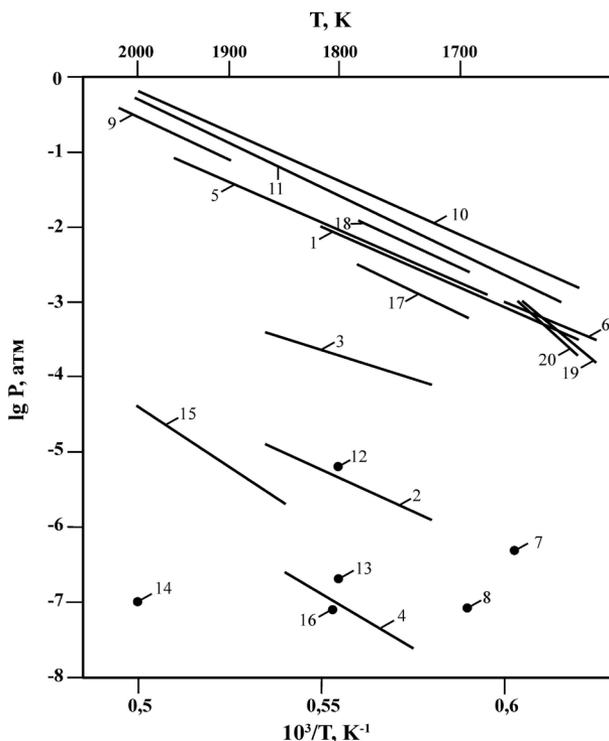


Рис. 12. Температурная зависимость давления пара над нитридом кремния (Si_3N_4):

1. $\text{P}(\text{N}_2)$, статический метод [114]; 2. $\text{P}(\text{Si})$, метод масс-спектрометрии [119];
3. $\text{P}(\text{N}_2)$, метод масс-спектрометрии [119]; 4. $\text{P}(\text{Si}_2\text{N})$, метод масс-спектрометрии [119];
5. $\text{P}(\text{N}_2)$, статический метод [109]; 6. $\text{P}(\text{N}_2)$, статический метод [109]; 7. P (общ.) [117];
8. $\text{P}(\text{N}_2)$ [224, 780]; 9. $\text{P}(\text{N}_2)$, метод Кнудсена [668];
10. $\text{P}(\text{N}_2)$, (порошок Si_3N_4 получен разложением силанов) [877];
11. $\text{P}(\text{N}_2)$, (порошок Si_3N_4 получен азотированием кремния) [877]; 12. $\text{P}(\text{N}_2)$ [651];
13. $\text{P}(\text{Si}_2\text{N})$ [651]; 14. $\text{P}(\text{Si}_3\text{N})$, над смесью ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si} + \text{Ge} + \text{BN}$) [833];
15. $\text{P}(\text{N}_2)$, над смесью ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si} + \text{Ge} + \text{BN}$) [833]; 16. $\text{P}(\text{Si}_2\text{N})$ [793]; 17. $\text{P}(\text{N}_2)$ [120];
18. $\text{P}(\text{N}_2)$, метод Лангмюра [120]; 19. $\text{P}(\text{N}_2)$ [955]; 20. $\text{P}(\text{N}_2)$, метод масс-спектрометрии [956, 957].

В результате для реакций 23, 24 получены температурные зависимости изменения энергии Гиббса в виде $\Delta G^\circ(23) = -209000 + 96,8T$, $\Delta G^\circ(24) = -173000 + 75,3T$. Откуда для давления диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$ для реакции 23, 24 соответственно получаем температурные зависимости (рис. 12) $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -22842/T + 10,58$ для области температур 1686-1973 К и $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -18907/T + 8,23$ для области температур ниже 1686 К. Стандартная энтальпия образования для $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$ получилась в работе [109] равной $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}) = -737 \pm 25$ кДж/моль.

По данным справочника [27], пересчитанные результаты работы [109] получились равными: II закон -752 ± 40 кДж/моль и III закон -836 ± 5 кДж/моль.

Вольф и др. [117] исследовали испарение $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$ методом Лангмюра в области температур 950-1700 К при использовании вакуумных весов. Образец Si_3N_4 в виде диска подвешивался на вольфрамовой проволоке. Экспериментальные результаты по испарению $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$ приведены графически. В начальный период испарения наблюдалось резкое изменение массы таблеток нитрида. Из графических данных работы [117] нами оценено общее давление пара над нитридом, которое при 1660 К составило $5 \cdot 10^{-7}$ атм (рис. 12).

Кулешов [115] исследовал поведение нитрида кремния (Si_3N_4) при температурах 870-1670 К на воздухе, в парах воды, атмосфере хлора и водорода. Показано, что разложение нитрида наступает при температурах выше 1270 К.

Змбов и др. [119] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области 1742-1846 К исследовали испарение кремния из эффузионных ячеек, изготовленных из нитрида бора, которая помещалась в танталовый тигель. В масс-спектре парогазовой фазы при температурах выше 1500 К найдены ионы N_2^+ и Si^+ , интенсивности которых увеличивались при повышении температуры. При температурах выше 1700 К найдены ионы Si_2^+ , Si_3^+ , Si_4^+ , а также эффективные массы 70, 71 и 72, которые относились к иону Si_2N^+ . Показано, что ион Si_2N^+ был получен от прямой ионизации молекулы $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$. Интенсивности ионов Si^+ , N_2^+ и Si_2N^+ были измерены в зависимости от температуры в области 1742-1846 К, что дало возможность определить константу равновесия реакции 25



Изменение энергии Гиббса для молекулы $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$ оценено по аналогии молекулы $\text{Al}_2\text{O}_{(r)}$. Полученные экспериментальные результаты по термодинамическим свойствам реакции 25 приведены в таблице 112 (рис. 12).

С использованием теплоты реакции 25 и теплоты сублимации кремния $\Delta H^\circ_{s,298}(\text{Si}_{(r)}) = 453,1$ кДж/моль была получена теплота образования молекулы $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$: $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Si}_2\text{N}_{(r)}) = -389 \pm 20$ кДж/моль. Теплота атомизации $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$ получена с использованием теплоты реакции 25 и энергии диссоциации молекулы N_2 : $D^\circ_0(\text{N}_2) = 940,5$ кДж/моль и было получено $\Delta H^\circ_{at,298}(\text{Si}_2\text{N}_{(r)}) = 986,5 \pm 45$ кДж/моль.

Таблица 112. Парциальные давления молекул над системой Si-BN и энтальпия реакции 25 [119]

| T, К | Давление, атм | | | $-4,576 \log K,$ $\text{cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$ | $-\Delta(F_r^\circ - H_{298}^\circ)/T$ $\text{cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$ | ΔH_{298}° кДж/моль |
|------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|--|--|------------------------------------|
| | $\text{Si} \cdot 10^6$ | $\text{N}_2 \cdot 10^4$ | $\text{Si}_2\text{N} \cdot 10^8$ | | | |
| 1846 | 8,03 | 2,82 | 21,7 | 24,3 | (43) | 518,3 |
| 1806 | 4,34 | 1,91 | 10,8 | 25,7 | (43) | 518,3 |
| 1765 | 2,30 | 1,19 | 4,20 | 26,8 | (43) | 514,2 |
| 1742 | 1,66 | 1,05 | 2,83 | 27,4 | (43) | 514,2 |

$$\Delta H_{298}^\circ = 516,2 \pm 5$$

Карлсон и др. [580] дают величину для $D_0^\circ(\text{SiN}) = 434$ кДж/моль.

Хоч и др. [118, 121] при температурах около и ниже температуры плавления кремния (1690 К), на основании увеличения содержания кремния в остатке после диссоциации препарата $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ при длительном его нагревании, сделали вывод, что нитрид кремния диссоциирует по схеме 26.

Болгар и др. [23, 120, 129, 296] методами масс-спектрометрии, Кнудсена и Лангмюра исследовали испарение нитрида кремния (Si_3N_4) в области температур 1363-1945 К. Масс-спектрометрические исследования проводились в области 1363-1945 К при испарении нитрида кремния с поверхности вольфрамовой ленты, разогреваемой пропусканием электрического тока. В масс-спектре найдены только ионы N_2^+ . Согласно дополнительным результатам рентгеновского и химического анализов сделан вывод, что нитрид кремния диссоциирует по реакции 26



Подробные исследования давления азота при диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ проводилось интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена и методом Люгмера на вакуумной установке непрерывного взвешивания в интервале температур 1688-1773 К. Испарение производили из молибденовых эффузионных ячеек, помещенных в графитовые тигли, которые подвешивали на вольфрамовой проволоке к коромыслу весов. Использовали шесть диафрагм с диаметрами отверстий истечения от 0,594 до 0,189 мм. В опытах по методу Лангмюра порошок нитрида кремния насыпали в молибденовый стаканчик высотой 12 мм и внутренним диаметром 7,7 мм, заполняя его на одну треть. Полученные результаты работы [23, 120] для четырех диафрагм в методе Кнудсена и метода Лангмюра приведены в таблице 113 и на рис. 12.

Показано, что скорость испарения нитрида кремния зависит от площади отверстия истечения, и коэффициент испарения Si_3N_4 меньше единицы. Равновесные давления азота при диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ определены в работе [120] графической экстраполяцией полученных данных (табл. 113) на нулевое отверстие. Результаты приведены в таблице 114 и на рис. 12.

Таблица 113. Давление диссоциации азота над нитридом кремния [120]

| T, К | $\Delta m \cdot 10^3, \text{ г}$ | $\tau, \text{ сек}$ | $P_{N_2} \cdot 10^4, \text{ атм}$ | T, К | $\Delta m \cdot 10^3, \text{ г}$ | $\tau, \text{ сек}$ | $P_{N_2} \cdot 10^4, \text{ атм}$ |
|--|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Sk = 2,56 · 10⁻³ см² | | | | Sk = 0,222 · 10⁻³ см² | | | |
| 1688 | 1,24 | 1940 | 0,473 | 1709 | 1,40 | 2720 | 4,09 |
| 1713 | 1,32 | 1242 | 0,683 | 1709 | 1,34 | 2385 | 4,46 |
| 1743 | 1,64 | 495 | 1,905 | 1739 | 1,62 | 1389 | 9,77 |
| 1773 | 1,40 | 456 | 2,154 | 1740 | 1,70 | 1380 | 9,40 |
| Sk = 1,377 · 10⁻³ см² | | | | 1773 | 1,70 | 718 | 19,20 |
| 1688 | 1,06 | 3555 | 0,378 | 1773 | 1,44 | 719 | 16,40 |
| 1688 | 1,00 | 3695 | 0,345 | Метод Лангмюра P · 10³ | | | |
| 1710 | 1,80 | 1586 | 1,40 | 1688 | 1,20 | 1084 | 3,19 |
| 1710 | 2,10 | 1917 | 1,450 | 1688 | 1,40 | 1152 | 3,50 |
| 1743 | 2,0 | 900 | 2,85 | 1688 | 1,60 | 1583 | 2,93 |
| 1743 | 1,60 | 743 | 2,77 | 1713 | 1,20 | 954 | 3,65 |
| 1773 | 2,10 | 364 | 7,52 | 1713 | 1,60 | 1194 | 3,88 |
| 1773 | 1,86 | 316 | 7,66 | 1713 | 1,30 | 1008 | 3,74 |
| Sk = 0,453 · 10⁻³ см² | | | | 1743 | 1,70 | 784 | 6,33 |
| 1688 | 1,20 | 2170 | 2,14 | 1743 | 1,70 | 848 | 5,87 |
| 1688 | 1,30 | 2437 | 2,06 | 1743 | 1,80 | 902 | 5,84 |
| 1713 | 1,60 | 1669 | 3,72 | 1773 | 1,70 | 422 | 11,89 |
| 1713 | 2,20 | 2497 | 3,43 | 1773 | 1,80 | 460 | 11,59 |
| 1743 | 1,42 | 1399 | 5,34 | 1773 | 1,85 | 463 | 11,79 |

Sk – площадь отверстия, см²; коэффициент Клаузинга.

Таблица 114. Равновесные давления азота над нитридом кремния и стандартная теплота образования [120, 296]

| T, К | $P_{N_2} \cdot 10^3, \text{ атм}$ | $\Delta H_{298}^\circ, \text{ кДж/моль}$ |
|------|-----------------------------------|--|
| 1688 | 0,74 | Среднее значение 749,9 ± 5 |
| 1710 | 1,00 | |
| 1743 | 2,00 | |
| 1773 | 3,33 | |

Полученная в работе [120] стандартная теплота образования нитрида кремния по II и III законам термодинамики (соответственно -740 ± 20 и -750 ± 5 кДж/моль) удовлетворительно согласуются друг с другом и с величиной $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}) = -736$ кДж/моль.

Пересчет результатов работы [120] по приведенной в справочнике [27] теплоте образования $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ приводит к величине $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{т})})$: по II закону равно -765 ± 100 кДж/моль, по III закону равно -844 ± 5 кДж/моль. В работе [120] оценили верхний предел коэффициента испарения нитрида кремния, который составил около 10^{-4} .

Вайлд и др. [955, 956, 957] статическим методом провели термодинамические измерения при образовании фаз в кремний-азот-кислородной системе в области 1470-1620 К через каждые 50 градусов. Парциальные давления азота и кислорода задавались предварительно. Исследовалось образование фаз: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Для реакции образования нитрида кремния



Получено $\Delta G_f(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) = -230000 + 114T$ кал. Откуда для давления азота ($P_{\text{атм}}$) получаем зависимость в виде (рис. 12) $\lg P(\text{N}_2) = -25130/T + 12,46$. Ранее в работах [956, 957] эти же авторы приводят для реакции 27 другую величину для энергии Гиббса $\Delta G_f(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) = -193000 + 90T$ кал. Откуда для давления азота при диссоциации $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ получаем зависимость (см. рис. 12) $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -21090/T + 9,83$.

Батха и др. [124] статическим методом, в области температур 1763-2023 К, исследовали кинетику и механизм реакции нитрида кремния, протекающей по реакции



Показано, что реакция диссоциации нитрида проходит в две стадии. На первой стадии при диссоциации азот испаряется с поверхности по реакции 22 с константой реакции $K_1(T)$. $K_1(T) = 3,9 \cdot 10^7 \exp[-(93000 \pm 6600)/RT] \cdot \text{s}^{-1}$.

Энергия активации процесса составила 389 ± 30 кДж/моль. Это согласуется с величиной энергии связи Si-N, равной 400 ± 50 кДж/моль [123].

На второй стадии процесса, когда в газовую фазу переходит значительное количество азота и усиливается влияние слоя кремния на поверхности нитрида на скорость диссоциации, константа скорости реакции диссоциации нитрида описывается уравнением: $K_2(T) = 2,6 \cdot 10^{16} \exp[-(186000 \pm 1000)/RT] \cdot \text{s}^{-1}$ с энергией активации процесса 777 ± 40 кДж/моль [113]. Получена температурная зависимость константы диффузии азота через слой кремния на поверхности образца, имеющая вид ($\text{см}^2/\text{сек}$) $D = 10^{10} \exp[-(186000 \pm 10000)/RT]$. В таблице 115 представлены константы скорости реакции 28 при 1948 К в зависимости от излишнего кремния в вакууме и присутствия газов аргона и азота.

Таблица 115. Константы скорости реакции 28 [124]

| Константа скорости ($\text{s}^{-1} \cdot 10^4$) | | Джандер константа ($\text{s}^{-1} \cdot 10^6$) [12] |
|---|------|---|
| Si_3N_4 | 20,3 | 36,8 |
| $\text{Si}_3\text{N}_4:3\text{Si}$ | 14,9 | 26,5 |
| $\text{Si}_3\text{N}_4:6\text{Si}$ | 9,10 | 12,5 |
| В различных атмосферах | | |
| Вакуум | 20,3 | 36,8 |
| 100 мм Ar | 8,78 | 9,04 |
| 100 мм N_2 | 2,86 | 1,78 |

В работах [122, 124] исследовалось также влияние аргона, азота, воды, хлора, водорода на степень диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$ (см. табл. 115). Начальное давление газов около 100 мм рт. ст. понижает скорость диссоциации $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$ в 3-5 раз.

Лембке и др. [875] получили газообразные молекулы SiN_2 с помощью испарения кремния из танталовых ячеек при температурах 1800-2200 К и взаимодействия его паров с замороженной матрицей N_2 , Ar при 4К. При исследовании использовали сканирующий масс-спектрометр и другие физические методы. Это позволило изучить орбитальные спектры и электронные спины газообразных молекул $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}_2$, $^{28}\text{Si}^{15}\text{N}_2$, $^{29}\text{Si}^{15}\text{N}_2$.

Канаи и др. [578] методом масс-спектрометрии показали, что температура разложения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в стальной капсуле была ниже, чем в графитовой на 380 К. Предположено, что вероятным механизмом разложения в графитовой капсуле является реакция $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с углеродом с образованием карбидов.

Хирота и др. [889, 890, 891] с помощью инфракрасной лазерной спектроскопии изучили радикал нитрида кремния с изотопами ^{29}SiN и ^{30}SiN .

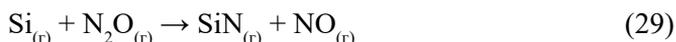
Фостер и др. [904] с помощью лазерной методики наблюдали и проанализировали около 187 линий спектра и нашли радикал нитрида кремния ($\text{SiN}_{(r)}$). Найден ряд молекулярных констант молекулы SiN .

Красовская [596] составила математическую модель процесса испарения частиц кремния в потоке азотной плазмы.

Мартин и др. [660] неэмпирическими методами получили ряд спектроскопических постоянных радикала SiN в основном и первом возбужденном состоянии.

Ираки и др. [613] методом масс-спектрометрии с помощью диссоциативной ионизации электронным ударом молекул $(\text{SiH}_3)_2\text{N}$ получали ионы Si_2N^+ . Проведя реионизацию ионов Si_2N^+ , получили нейтральные молекулы $\text{Si}_2\text{X}_{(r)}$, которые имеют циклическую структуру. Не исключена и линейная структура молекул SiSiN .

Наулин и др. [795] определили энергию диссоциации молекулы $\text{SiN}_{(r)}$, используя пульсирующие лазеры и метод пересекающихся молекулярных пучков на реакции



В результате для энергии диссоциации $\text{SiN}_{(r)}$ получена величина 442 ± 10 кДж/моль.

Ираки и др. [903] методом масс-спектрометрии получили масс-спектр ионов Si^+ , Si_2N^{2+} , SiN^+ и Si_2^+ при ионизации молекулы $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ в газовой фазе. Рассмотрено три вида структуры кластера $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$.

Голдберг и др. [831], используя метод масс-спектрометрии и расчетные методы, получили в виде геометрических рисунков электронную структуру 35 видов катионов, анионов и нейтральных молекул кластеров Si_nN ($n = 1-3$). Приведены реакции диссоциации кластеров и их энергии диссоциации (табл. 116).

Парисел и др. [652] спектральными методами определяли взаимодействия кремния и азота в межзвездном пространстве. Найдены свободные радикалы SiN , SiH , H_2SiN^+ .

Таблица 116. Энергии диссоциации кластеров Si_nN ($n = 1-3$) [831]

| № | Реакции | Энергии диссоциации (кДж/моль) |
|----|---|--------------------------------|
| 30 | $\text{SiN}^+ \rightarrow \text{Si}^+ + \text{N}$ | 217 |
| 31 | $\text{SiN} \rightarrow \text{Si} + \text{N}$ | 401 |
| 32 | $\text{SiN}^- \rightarrow \text{Si}^-\text{N}$ | 564 |
| 33 | $\text{Si}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{Si}^+ + \text{SiN}$ | 698 |
| 34 | $\text{Si}_2\text{N} \rightarrow \text{Si} + \text{SiN}$ | 523 |
| 35 | $\text{Si}_2\text{N}^- \rightarrow \text{SiN}^- + \text{Si}$ | 334 |
| 36 | $\text{Si}_3\text{N}^+ \rightarrow \text{Si} + \text{Si}_2\text{N}^+$ | 276 |
| 37 | $\text{Si}_3\text{N} \rightarrow \text{Si} + \text{Si}_2\text{N}$ | 305 |
| 38 | $\text{Si}_3\text{N}^- \rightarrow \text{Si}^- + \text{Si}_2\text{N}$ | 326 |

Дэви и др. [663] неэмпирическими методами исследовали молекулярную структуру и колебательные частоты трехатомных молекул SiN_2 с открытой цепочкой и циклической формы.

Андриевский и др. [668, 877] методом Кнудсена в области 1693-2293 К измерили давление азота при диссоциации нитрида кремния (Si_3N_4). Применялись молибденовые камеры, внутренние полости которых были выложены танталовой фольгой. Давление азота измерялось масс-спектрометрически, а более высокие давления – мановакууметром. В таблице 117 и на рис. 12 представлены результаты измерения температурной зависимости давления азота над нитридом кремния, которые описываются зависимостью $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -22765/T + 10,925$. Из этого соотношения оценена энергия Гиббса образования Si_3N_4 $\Delta G_{f,T}(\text{кДж/моль}) = -871 + 0,418T$.

Таблица 117. Экспериментальные значения давления азота (атм) над нитридом кремния [668]

| T, К | $P_N \cdot 10^6$ | T, К | $P_N \cdot 10^6$ |
|------|------------------|------|------------------|
| 1993 | 3,4 | 2177 | 29,4 |
| 2055 | 7,2 | 2219 | 37,5 |
| 2069 | 7,5 | 2225 | 68,6 |
| 2104 | 13,7 | 2228 | 40,0 |
| 2135 | 19,7 | 2239 | 90,2 |

В работе [668] указано влияние кислорода на величину $P(\text{N}_2)$, чем больше кислорода в образце Si_3N_4 , тем больше давление азота при диссоциации Si_3N_4 . Это наглядно показано в таблице 118 и на рис. 12.

Таблица 118. Энтальпия и энергия Гиббса образования Si_3N_4 (кДж/моль), а также температура для которой $P(\text{N}_2) = 1$ атм [668]

| T, К | O, масс.% | $\Delta_f H_{298}$ | | $\Delta_f G_T$ |
|------|-----------|--------------------|-------------|-----------------|
| | | II | III | |
| 2005 | 1,6 | 763 ± 85 | 763,4 ± 1,8 | -854 + 0,426T |
| 2048 | 1,25 | 752 ± 185 | 775,0 ± 7,0 | -856 + 0,418T |
| 2084 | 0,5 | 795 ± 12 | 803,6 ± 2 | -871 + 0,418T |
| 2160 | (0,1) | 736,4 | | -874,5 + 0,405T |

Орнеллас и др. [662] провели неэмпирическое изучение структуры и энергетических характеристик молекулы Si_2N_2 . Для линейной структуры SiNSiN минимальная стабильность молекулы составляет 85 кДж/моль, а для ромбической структуры – 89 кДж/моль.

Орнеллас и др. [643] неэмпирическими методами исследовали состояния трех изомерных форм Si_2N . Показано, что все три изомера термодинамически устойчивы. Глобальному минимуму отвечает симметричная линейная структура SiNSi , симметрическая циклическая структура SiNSi (93,10) на 21,0 кДж/моль выше, и асимметричный линейный изомер SiSiN на 326,1 кДж/моль выше энергии наиболее устойчивой формы. Диссоциации изомера Si_2N на $\text{SiN} + \text{Si}$ и $\text{Si}_2 + \text{N}$ требует энергии 514 и 619 кДж/моль соответственно.

Бругх и др. [886] методами пульсирующего лазера и время-пролетного масс-спектрометра изучили спектры ионизации газообразных молекул $^{28}\text{Si}_2\text{N}$, $^{28,29}\text{Si}_2\text{N}$ и $^{28,30}\text{Si}_2\text{N}$. Определена энергия ионизации, которая составила около 820 кДж/моль.

Джосеф и др. [697] с помощью квадрупольного масс-спектрометра исследовали состав продуктов лазерного испарения твердого Si_3N_4 . В таблице 119 приведены интенсивности найденных ионов.

Таблица 119. Масс-спектр парогазовой фазы над Si_3N_4 [697]

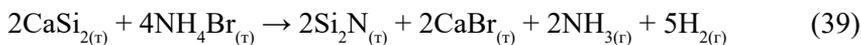
| Область температур Т, К | | Ионы | Интенсивности с учётом сечений ионизации (V) |
|----------------------------|------|-----------------------------|--|
| От | До | | |
| 600 | 3000 | Si | 0,58 |
| 3000 | 3000 | SiN | $4,37 \cdot 10^3$ |
| 2000 | 3000 | Si_2 | $2,69 \cdot 10^{-2}$ |
| 600 | 3000 | Si_2N | $4,31 \cdot 10^{-2}$ |
| 1500 | 3000 | Si_3 | 0,012 |
| 1500 | 3000 | Si_3N | $3,73 \cdot 10^{-4}$ |
| 1500 | 3000 | Si_4 | $9,28 \cdot 10^{-3}$ |
| 1500 | 3000 | Si_3N_4 | $3,88 \cdot 10^{-3}$ |
| 1000 | 3000 | Si_6 | $5,10 \cdot 10^{-3}$ |
| 1000 | 3000 | Si_7 | $4,66 \cdot 10^{-4}$ |
| 500 | 3000 | $(\text{Si}_3\text{N}_4)_2$ | $1,70 \cdot 10^{-4}$ |
| 1000 | 3000 | N | $3,58 \cdot 10^{-2}$ |

В результате показано, что в паре над Si_3N_4 существуют молекулы Si_n ($n = 1-4, 6-7$), Si_nN ($n = 1-3$), $(\text{Si}_3\text{N}_4)_n$ ($n = 1-2$) и атомы N.

Маркел и др. [699] провели синтез кремния с азотом при бомбардировке Si-мишени потоком N_2 (5-10 кэВ) в вакууме 10^{-5} торр с одновременным анализом парогазовой фазы методом масс-спектрометрии. Установлено образование ионов Si_5N_4^+ , $\text{Si}_5\text{N}_4\text{H}^+$, $\text{Si}_5\text{N}_4\text{H}_2^+$.

Зерр [732] обнаружил новую $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$ фазу, которую получили в результате сжатия фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при комнатной температуре в ячейке высокого давления с алмазными наковальнями при давлении свыше 34 ГПа ($3,4 \cdot 10^5$ атм).

Книп и др. [508] предлагают способ получения субнитрида кремния Si_2N со слоистой структурой. Метод получения основан на взаимодействии при температурах 420-1170 К силицида кальция с бромидом аммония по реакции



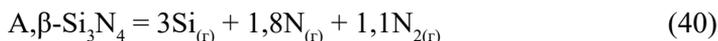
В последующем бромид кальция отделяется экстракцией или сублимацией от субнитрида кремния.

Као и др. [509] методом сжигания при давлении азота 10 атм синтезированы усы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ диаметром 0,1 мкм и длиной 3-5 мкм. При атмосферном давлении температура разложения Si_3N_4 равна 2170 К.

Паукстис и др. [731] методом одноволновой резонансной ионизации исследовали молекулу $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$ (структуру и ионизацию), которая образуется при лазерном испарении кремния. Ионы регистрировались время-пролетным масс-спектрометром. Согласно экспериментальным данным, энергия ионизации Si_2N меньше 617 кДж/моль, а по расчетным данным энергия ионизации для $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$ составила 601 кДж/моль.

Вейхрич и др. [240] методом расчета изучили структуру и электронные свойства динитрида кремния SiN_2 . Показано, что SiN_2 имеет структуру пирита.

Львов и др. [224, 780] заново теоретически исследовали механизм и кинетику разложения Si_3N_4 до газообразных продуктов по реакции 40.



В таблице 120 приведены термодинамические параметры разложения Si_3N_4 (рис. 12).

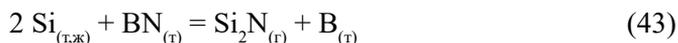
Таблица 120. Термодинамические данные для реакции 40 разложения Si_3N_4 [224, 780]

| Т, К | Р, бар | ΔS_r , Дж/моль·град | ΔH_{rr} , кДж/моль | |
|------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------|
| | | | II закон | теория |
| 1700 | $8,41 \cdot 10^{-8}$ | 155,3 | 501,6 | 503,2 |
| 1699 | $8,10 \cdot 10^{-8}$ | 155,3 | 501,8 | 503,2 |

Игнатенко и др. [254] методом ионной имплантации из реактивного газа азота при давлении $4 \cdot 10^{-9}$ получены пленки нитрида Si_3N_4 на подложках из Si.

Керкинес и др. [468] неэмпирическими методами получили спектроскопические константы и энергетические характеристики SiN и SiN^- . Согласно полученным данным, адиабатическое сродство SiN к электрону равно 3,002 э.в.

Гингерич и др. [651] методом высокотемпературной масс-спектрометрии (с целью определения термодинамических характеристик молекулы $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$) исследовали испарение смеси кремния с нитридом бора из ячейки Кнудсена, изготовленной из нитрида бора при температурах 1688-1921 К. В масс-спектре найдены Si^+ , Si_2^+ , N_2^+ , Si_2N^+ . Относительные интенсивности найденных ионов составили при 1800 К: $8,8 \cdot 10^{-12}$, $2,8 \cdot 10^{-13}$, $2,1 \cdot 10^{-12}$, $1,8 \cdot 10^{-13}$. Определены парциальные давления $\text{Si}_{(\text{r})}$, $\text{Si}_{2(\text{r})}$, $\text{N}_{2(\text{r})}$ и $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$. Изучались реакции:



Для реакции 43 в таблице 121 приведены энтальпия реакции и давление пара молекул $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$ при 1800 К.

Таблица 121. Термодинамические характеристики реакции (43) по данным различных авторов

| $\Delta\text{H}_{\text{r}0}$, кДж/моль | $\text{P}(\text{Si}_2\text{N})$, атм (при 1800 К) | Литература, год издания |
|---|--|-------------------------|
| 610,3 | $9,5 \cdot 10^{-8}$ | [119], 1967 |
| 610,7 ^{a)} | $9,3 \cdot 10^{-8}$ (рис. 12, т. 16) | [793], 1974 |
| 610,5 ^{b)} | $9,4 \cdot 10^{-8}$ (рис. 12, т. 16) | [793], 1974 |
| 599,9 | $1,9 \cdot 10^{-7}$ | [651], 1995 |

a) Испарение Si в BN ячейке Кнудсена,

b) Испарение (Si + SiC) в BN ячейке Кнудсена.

Давление азота по реакции 42 при 1800 К составило $4,9 \cdot 10^{-6}$ атм (см. рис. 12). Для реакции 42 получено $\Delta\text{H}_{\text{f},298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}) = 545,1 \pm 12$ кДж/моль, для энтальпии атомизации получено $\Delta\text{H}_{\text{at},298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}) = 1017,8 \pm 12$ кДж/моль, а для теплоты образования получено $\Delta\text{H}_{\text{f},298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}) = 355,6 \pm 15$ кДж/моль. Энтальпии диссоциации (D°_0) для реакции 44 и 45



соответственно составили $\text{D}^{\circ}_0(\text{Si}_2) = 315 \pm 5$ кДж/моль и $\text{D}^{\circ}_0(\text{Si}_2\text{N}) = 530 \pm 20$ кДж/моль. В таблице 122 приведены энтальпии образования и атомизации молекулы $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$ по данным различных авторов.

Таблица 122. Энтальпия образования и атомизация газообразных молекул $\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})}$ [651]

| Метод Т, К | $\Delta\text{H}_{\text{f},298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})})$, кДж/моль | $\Delta\text{H}_{\text{at},298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(\text{r})})$, кДж/моль | Литература, год издания |
|---------------------------------|---|--|----------------------------|
| Масс-спектрометрия 1742-1846 | 389 ± 20 | 987 ± 40 | [119], 1967 |
| Масс-спектрометрия | 352 ± 25 | - | [793], 1974 |
| Janaf | $397,5 \pm 21$ | - | [794], 1985 |
| Масс-спектрометрия 1688-1921 | 357 ± 15 | 1018 ± 13 | [651], 1995 |
| Масс-спектрометрия 1798-2060 | - | 1011 ± 12 | [832], 1999 |

Гингерич и др. [833] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с целью определения термодинамических характеристик молекулы $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$ провели исследования по испарению в двух сериях экспериментов. В первой серии испаряли смесь ($\text{Si} + \text{Ge} + \text{Si}_3\text{N}_4$) из борнитридных камер Кнудсена в области 1771-1912 К. Во второй серии испаряли смесь ($\text{Si} + \text{Si}_3\text{N}_4$) из BN Кнудсеновской ячейки, помещенной внутрь графитовой ячейки в молибденовой рубашке в области 1772-1999 К. В масс-спектре найдены ионы Si^+ , Si_2^+ , Si_2N^+ , Si_3N^+ . Используя температурные зависимости интенсивностей ионных токов, а также термодинамические функции молекул $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$ и $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$ (табл. 123), получили константы равновесия реакций 46 и 47.

Таблица 123. Термодинамические функции $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$, $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$ [833]

| Т, К | $(H_r^0 - H_0^0)/(\text{kJ mol}^{-1})$ | | $-(G_r^0 - H_0^0/T)/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ | |
|--------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| | $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$ | $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$ | $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$ | $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$ |
| 298,15 | 12,26 | 15,62 | 218,5 | 263,83 |
| 1200 | 66,18 | 86,04 | 285,83 | 351,05 |
| 1400 | 78,83 | 102,63 | 294,43 | 362,22 |
| 1600 | 91,50 | 119,41 | 302,01 | 372,10 |
| 1800 | 104,18 | 136,33 | 308,78 | 380,96 |
| 2000 | 116,85 | 153,37 | 314,91 | 388,99 |
| 2200 | 129,50 | 170,50 | 320,50 | 396,34 |

Таблица 124. Энтальпия реакции 47 (III закон) (рис. 12 прямая 15) [833]

| Т, К | $P(\text{N}_2)/\text{atm}^a$ | K_p | $\Delta_r H_0^0$ кДж/моль |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 1837 | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | $9,1 \cdot 10^{-8}$ | 556,0 |
| 1870 | $3,2 \cdot 10^{-6}$ | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | 555,9 |
| 1906 | $4,8 \cdot 10^{-6}$ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | 560,5 |
| 1894 | $5,6 \cdot 10^{-6}$ | $4,2 \cdot 10^{-7}$ | 549,6 |
| 1905 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | $7,5 \cdot 10^{-7}$ | 543,9 |
| 1950 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ | 545,1 |
| 1969 | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | 543,9 |
| 1980 | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | 546,7 |
| 1999 | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $5,9 \cdot 10^{-6}$ | 537,2 |
| Среднее значение: $548 \pm 7,4$ | | | |

Для реакции 46 с помощью III закона получена энтальпия $\Delta H_{r,0}^{\circ}(46) = 287,0 \pm 4$ кДж/моль и $\Delta H_{r,298}^{\circ}(46) = 291,2 \pm 14$ кДж/моль. С использованием II закона $\Delta H_{r,0}^{\circ}(46) = 307,5 \pm 65$ кДж/моль и $\Delta H_{r,298}^{\circ}(46) = 320,4 \pm 23$ Дж/моль. Для энтальпии реакции 47 (табл. 124) с помощью III закона получена величина $\Delta H_{r,0}^{\circ}(47) = 548,8 \pm 7,4$ кДж/моль и энтальпия атомизации молекулы $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$ (реакция 48) $\Delta H_{\text{at},0}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(r)}) = 1011,1 \pm 12,4$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(r)}) = 1020,3 \pm 12,4$ кДж/моль. Комбинируя полученные величины для реакции 46 и 48, получаем для энергии атомизации молекулы $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$: $\Delta H_{\text{at},0}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_{(r)}) = 1298,2 \pm 19$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_{(r)}) = 1311,9 \pm 19$ кДж/моль. Используя энтальпии атомизации молекул $\text{Si}_3\text{N}_{(r)}$ и $\text{Si}_2\text{N}_{(r)}$, а также энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Si}_{(r)}) = 450$ кДж/моль, $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Si}_{(r)}) = 446$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{N}_{(r)}) = 472,68$ кДж/моль, $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{N}_{(r)}) = 470,82$ кДж/моль, были получены энтальпии образования $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(r)}) = 351,6 \pm 15$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Si}_2\text{N}_{(r)}) = 352,4 \pm 15$ кДж/моль, $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_{(r)}) = 510,6 \pm 22$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_{(r)}) = 511 \pm 22$ кДж/моль. Из соотношения ионных токов $I(\text{Si}_3\text{N}^+)/I(\text{Si}_2\text{N}^+) = 10^{-13}/10^{-11}$ при 2000 К и учета сечений ионизации оценено парциальное давление пара молекул $P(\text{Si}_3\text{N}) = 10^{-7}$ атм (рис. 12, точка 14).

Гингерич и др. [832] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с целью определения термодинамических характеристик молекулы $\text{BNSi}_{(r)}$ в области 1798-2060 К исследовали испарение системы $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ в камере Кнудсена из BN. В масс-спектре найдены ионы B^+ , Si^+ , Si_2^+ , Si_2N^+ , BNSi^+ , SiC^+ , Si_2C^+ . Сняты температурные зависимости названных ионных токов. Изучались реакции 49, 50 (табл. 125) с использованием двух серий экспериментов в области температур 1798-1897 К и 1846-2061 К. Экспериментальные результаты по реакциям 49, 50 приведены в таблице 125. На основе этих данных получены энтальпии образования и атомизации для газообразной молекулы $\text{BNSi}_{(r)}$ (табл. 126).

Таблица 125. Энтальпии реакции 49, 50 (кДж/моль) для двух серий экспериментов [832]

| Реакции | | II закон | | III закон | Выбранные |
|---------|--|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | $\Delta_r H_{(r)}^{\circ}$ | $\Delta_r H_0^{\circ}$ | $\Delta_r H_0^{\circ}$ | $\Delta_r H_0^{\circ}$ |
| Серия 1 | | | | | |
| 49 | $\text{Si}_2\text{N}_{(r)} + \text{B}_{(r)} = \text{BNSi}_{(r)} + \text{Si}_{(r)}$ | - | - | $-71,3 \pm 3,8$ | $-71,3 \pm 3,8$ |
| 50 | $\text{BN}_{(r)} + \text{Si}_{(r, \text{конд})} = \text{BNSi}_{(r)}$ | - | - | $654,5 \pm 1,9$ | $654,5 \pm 1,9$ |
| Серия 2 | | | | | |
| 49 | $\text{Si}_2\text{N}_{(r)} + \text{B}_{(r)} = \text{BNSi}_{(r)} + \text{Si}_{(r)}$ | $-81,3 \pm 18,4$ | $-78,1 \pm 18,4$ | $-71,0 \pm 2,5$ | $-73,4 \pm 6,2$ |
| 50 | $\text{BN}_{(r)} + \text{Si}_{(r, \text{конд})} = \text{BNSi}_{(r)}$ | $561,5 \pm 19,4$ | $622,6 \pm 19,4$ | $666,0 \pm 3,5$ | $651,5 \pm 6,6$ |

Таблица 126. Энтальпии образования и атомизации молекулы $\text{BNSi}_{(r)}$ (кДж/моль) [832]

| $\Delta H_{f,0}^{\circ}$ | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ | $\Delta H_{\text{at},0}^{\circ}$ | $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ}$ |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| $398,4 \pm 16$ | $402,3 \pm 16$ | $1078,3 \pm 17$ | $1085,4 \pm 17$ |

В таблице 127 приведены сводные данные по энтальпии образования $\text{Si}_3\text{N}_{4(r)}$.

Таблица 127. Энтальпии образования нитрида кремния (ΔH , кДж/моль)

| Метод | $-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ | Литература, год издания |
|-----------------------|--|-------------------------|
| Статический | 621 ± 80 (II) 827 ± 6 (III) | [114], 1930 |
| Статический | 734,6 | [109], 1959 |
| Кнудсена | 739,4 ± 21(II) 749,4 ± 6(III) | [120], 1969 |
| Статический | 766 ± 100(II) 809 ± 1(III) | [955], 1973 |
| Справочник | 787,8 ± 3 | [985], 1973 |
| Статический | 819 ± 100(II) 831 ± 3(III) | [984], 1975 |
| Справочник | 787,8 ± 3 | [27], 1979 |
| Справочник | 744,75 ± 30 | [182], 1985 |
| Справочник | 736 | [983], 1989 |
| Обзор по работе [109] | 736,4 | [982], 1990 |
| Статический | 870 (α - S_3N_4) 865 (β - Si_3N_4) | [981], 1991 |
| Кнудсена | 758 ± 100(II) 769 ± 5(III) | [877], 1994 |

Система германий-азот

В системе германий-азот в конденсированном состоянии образуется нитрид $Ge_3N_{4(r)}$ [213, 541, 627, 711, 951, 1347].

Юпин и др. [1215] методами расчета предсказали структуры решеток для недавно обнаруженных тетрагональных моноклинной и ромбической фаз Ge_3N_4 . Доказано, что новые фазы могут сохранять стабильность при давлениях до $2 \cdot 10^5$ атм. Даны рисунки структур решеток.

Ванг и др. [933] расчетными методами изучили структуру и электронные свойства кластеров Ge_n ($n = 2-25$).

Испарение Ge

Пар над $Ge_{(т.ж)}$ состоит из $Ge_{(r)}$ и $Ge_{2(r)}$. До температур 1500 К в паре присутствует в основном $Ge_{(r)}$. При 2000 К в паре присутствуют 94,58% $Ge_{(r)}$ и 5,42% $Ge_{2(r)}$, а при 2500 К пар содержит 90,21% $Ge_{(r)}$ и 9,79% $Ge_{2(r)}$. Давление пара германия при комнатной температуре (298 К) составляет $1,01 \cdot 10^{-58}$ атм, в точке плавления (1210,4 К) давление равно $1,81 \cdot 10^{-9}$ атм, а 1 атм достигается при температурах выше 3082 К. Заметно германий начинает испаряться при температуре выше 1600 К. Его давление и скорость испарения и соответственно теплота испарения представлены ниже.

| T, К | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(Ge) \cdot 10^4$, атм | 0,061 | 0,266 | 0,994 | 3,22 | 9,25 | 24,0 | 56,8 |
| $\Delta H_{v,r}^{\circ}$, кДж/моль | 334,5 | 334,1 | 333,6 | 333,2 | 332,8 | 332,3 | 331,9 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Ge_{(r)}) = 368,7$ кДж/моль [27].

Скорость испарения германия при комнатной температуре составляет $22,103 \cdot 10^{-58}$, в точке плавления (1210,4 К) становится равной $19,654 \cdot 10^{-9}$ атм, а в точке кипения (3082 К) достигает $6,805 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения германия в области температур 1600-2200 К выражается уравнением $\lg(W) = -17013/T + 6,39$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе германий-азот

В ранних работах [127, 162, 878] показано, что нитрид германия (Ge_3N_4) диссоциирует по реакции 51



Позже эту схему испарения подтвердили масс-спектрометрически в работах [128, 130].

Лютая и др. [541] предложили ряд методов получения Ge_3N_4 . Проведено исследование поведения термической стойкости порошка Ge_3N_4 на воздухе: Ge_3N_4 устойчив до температур 1070 К. В атмосфере азота Ge_3N_4 устойчив до 1120 К. Полностью Ge_3N_4 разлагается при 1170 К.

В работе [26] указано, что Ge_3N_4 стабилен при давлении азота 150 атм. Энтальпия образования Ge_3N_4 составила $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(\text{Ge}_3\text{N}_4) = -70 \text{ кДж/моль}$ [168].

Донг и др. [711] провели теоретическое исследование β -фазы высокого давления шпинельного типа для Ge_3N_4 . При высоком давлении около 10^5 атм появляется γ -фаза Ge_3N_4 . Исследована электронная структура фаз.

Вейхрич и др. [240] расчетным методом изучили структуру и электронные свойства динитрида германия GeN_2 с предполагаемой структурой пирита. Рассчитана оптимальная прочность связи в GeN_2 равная 135 кДж/моль.

Рыклис, Болгар и др. [23, 128, 296] испарение $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ проводили двумя методами. Состав пара над $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ определяли масс-спектрометрически при испарении с открытой поверхности с вольфрамовой подложки. При температуре 1170 К в паре с точностью до 1:3000 обнаружены только пики молекулярных ионов азота. На основании этого и химического анализа остатка препарата после опытов сделан вывод, что $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ при нагревании в вакууме диссоциирует по схеме



Давление азота над $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ исследовано в работе [128] интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена в области температур 923-963 К на установке непрерывного взвешивания. Применялись молибденовые эффузионные ячейки с диаметром отверстия истечения 0,0094; 0,0122; 0,03; 0,07 см. Установлено, что скорость диссоциации при постоянной температуре зависит от диаметра эффузионного отверстия и от времени эксперимента. С увеличением продолжительности опыта и увеличения диаметра отверстия испарение уменьшается. Полученные результаты по давлению азота при диссоциации Ge_3N_4 экстраполированные к «нулевому» отверстию в камере Кнудсена, приведены в таблице 128 и на рис. 13 (прямая 5).

Таблица 128. Давление азота при диссоциации $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{r})}$ [128]

| T, K | 933 | 943 | 953 | 963 |
|------------------------------|------|------|------|------|
| $P(\text{N}_2)$, атм 10^2 | 2,40 | 2,55 | 3,04 | 4,27 |

Для энтальпии образования из элементов $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{r})}$ получено: $\Delta H_{\text{f},298}^\circ = -393 \pm 12$ кДж/моль (III закон), $\Delta H_{\text{f},298}^\circ = -376 \pm 25$ кДж/моль (II закон). Результаты по давлению пара над $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{r})}$, полученные в работе [128], отличаются почти на два порядка от результатов работы [130]. Объяснений пока нет. Необходимы дальнейшие исследования в этой области.

Воробьев и др. [130] исследовали испарение нитрида германия двумя методами: масс-спектрометрически и методом Кнудсена. Состав пар над $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ определяли на времяпролетном масс-спектрометре при испарении с открытой поверхности из кварцевого стаканчика, помещенного в малую электропечь, в вакуум около 10^{-9} атм. Начиная с температуры 800 К, в работе [130] находили только пик молекулярных ионов азота. Рентгеновский анализ вещества до и после испарения также подтвердил возможность протекания только реакции 51

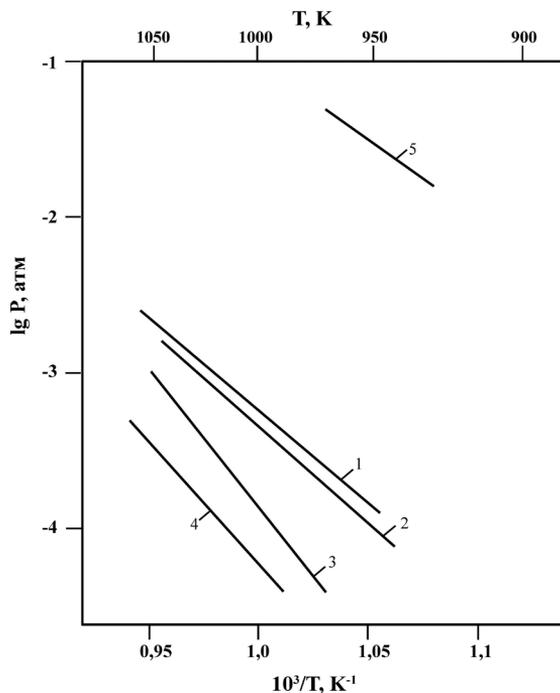


Рис. 13. Температурная зависимость давления пара азота при диссоциации нитрида германия: 1. $P(\text{N}_2)$, ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0$ см) [130]; 2. $P(\text{N}_2)$, ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0109$ см) [130]; 3. $P(\text{N}_2)$, ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0185$ см) [130]; 4. $P(\text{N}_2)$, ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0344$ см) [130]; 5. $P(\text{N}_2)$, ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 6,95 \cdot 10^{-7}$ см) [128].

Зависимость ионного тока ионов N_2^+ от температуры позволила в [130] оценить теплоту образования $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ в интервале 800–933 К, которая равна -385 ± 75 кДж/моль. Для исследования давления диссоциации $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ в области 943–1043 К и в вакууме 10^{-8} атм использовали интегральный вариант метода Кнудсена с периодическим взвешиванием ячеек, которые изготавливались из тантала с разными диаметрами эффузионных отверстий. Это 0,079; 0,0408; 0,0344; 0,0185; 0,0109; 0,0076 см. В результате для трех эффузионных камер с отверстиями 0,0109; 0,0185; 0,0344 см получены уравнения давления азота при диссоциации Ge_3N_4 в виде (Р, атм) (рис. 13, прямые 2, 3, 4): $\lg P(N_2) = -12653/T + 9,3$ ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0109$ см), $\lg P(N_2) = -17009/T + 13,16$ ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0185$ см), $\lg P(N_2) = -15536/T + 11,32$ ($\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0344$ см). Показано, что давление азота очень сильно зависит от эффективной площади эффузионного отверстия и может достигать разницы до двух порядков. Так, при температуре 953 К давление составляет $1 \cdot 10^{-6}$ атм, при $\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,079$ см и при той же температуре – 953 К, но при $\varnothing_{\text{эффуз. отв.}} = 0,0076$ см давление равно $1,04 \cdot 10^{-4}$ атм. Авторы работы [130] рекомендуют температурную зависимость давления азота при диссоциации $\text{Ge}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ для «нулевого» отверстия истечения в виде (рис. 13, прямая 1) $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -11930/T + 766$. В результате для энтальпии и энтропии реакции (51) диссоциации Ge_3N_4 получено: $\Delta H^\circ_{993} = 456 \pm 45$ кДж/моль; $\Delta S^\circ_{993} = 330 \pm 45$ Дж/моль·град. Результаты работы [130] по давлению азота при диссоциации Ge_3N_4 отличаются от подобных работы [128] почти на два порядка. Точных объяснений пока этому отличию нет. Хотя в работах [23, 128] полагают, что заниженное давление в работе [130] получено за счет применения эффузионных камер из тантала.

Чинг и др. [948, 952, 953] методом расчета изучили электронную структуру и физические свойства Ge_3N_4 со структурой шпинели.

Система олово-азот

В системе олово-азот в конденсированном состоянии существуют нитриды олова $\text{Sn}_3\text{N}_{4(\text{т})}$, Sn_3N_2 , $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{N}_3)_4$ [26, 58, 168, 213, 485, 620, 951, 1347].

Испарение Sn

Пар над $\text{Sn}_{(\text{т,ж})}$ состоит из $\text{Sn}_{(\text{г})}$ и $\text{Sn}_{2(\text{г})}$. При 1500 К в паре присутствуют 99,8% $\text{Sn}_{(\text{г})}$ и 0,2% $\text{Sn}_{2(\text{г})}$, а при 2000 К пар содержит 95,8% $\text{Sn}_{(\text{г})}$ и 4,2% $\text{Sn}_{2(\text{г})}$. Давление пара олова при комнатной температуре (298 К) составляет $2,24 \cdot 10^{-47}$ атм, в точке плавления (505 К) олово не испаряется, его давление пара равно $8,65 \cdot 10^{-26}$ атм, а 1 атм достигается при 2882 К. Заметно жидкое олово начинает испаряться при температуре выше 1400 К. Его давление и скорость испарения и соответственно теплота испарения представлены ниже.

| Т, К | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Sn}) \cdot 10^4$, атм | 0,021 | 0,113 | 0,504 | 1,87 | 5,96 | 16,9 | 43,2 |
| $\Delta H^\circ_{\text{в,г}}$, кДж/моль | 295,4 | 295,7 | 295,9 | 296,2 | 296,3 | 296,4 | 296,4 |

Примечание. $\Delta H^\circ_{\text{с,0}}(\text{Sn}_{(\text{г})}) = 301$ кДж/моль [27].

Скорость испарения олова при комнатной температуре составляет $62,682 \cdot 10^{-47}$, в точке плавления (505 К) становится равной $185,94 \cdot 10^{-26}$ атм, а в точке кипения (2882 К) достигает $8,998 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения олова в области температур 1400-2000 К выражается уравнением $\lg(W) = -15153/T + 6,24$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе олово-азот

Нитрид олова Sn_3N_4 разлагается при 630 К [58, 62]. Нитриды олова Sn_3N_4 , Sn_3N_2 можно получить методом катодного распыления. Они характеризуются как очень неустойчивые соединения. Энтальпия образования ($\Delta H_{f,298}$) для $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Sn}(\text{N}_3)_4$ составила соответственно +589 и +1096 кДж/моль [168].

Хоффман [620] с помощью реакций ряда комплексов $[\text{Sn}(\text{NR}_2)_4]$ в потоке смеси гелия и аммиака при 1 атм химическим испарением в области 470-720 К получали в осадке тонкие пленки $\text{Sn}_3\text{N}_{4(\text{т})}$. Разрыв химических связей Sn_3N_4 был оценен из эмиссионных спектров, который составил 340 кДж/моль. По теоретическим оценкам эта связь составила 200 ± 17 кДж/моль.

Гордон и др. [950] с помощью реакции диметиламида олова $[3\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4]$ и аммония методом осаждения получали тонкие пленки нитрида олова. Пленки были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектрометрии резерфодовского обратного рассеяния. Пленки осаждались на силикатное, боросиликатное и кварцевое стекло при температурах подложки 500-700 К. Пленки при 500 К были аморфны, а при 600 К и 700 К были поликристаллическими.

Хуанг и др. [949] теоретически (при 1 атм) предсказали структуру и свойства $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_4$, которая оказалась наиболее энергетически предпочтительной среди рассмотренных структур. Были изучены теоретически другие возможные модификации Sn_3N_4 , которые могут быть стабильными при более высоком давлении. Фазовый переход из структуры шпинели следует ожидать при давлении $6 \cdot 10^5$ атм.

Прадхан и др. [485] исследовали упругую и структурную неустойчивость кубической $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_{4(\text{т})}$, используя метод измерения угла рассеяния дифракции рентгеновских лучей при постоянном высоком давлении до $2,6 \cdot 10^5$ атм. Предположено, что структурный фазовый переход в $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_{4(\text{т})}$ составляет около $1,49 \cdot 10^6$ атм.

Чинг и др. [948, 952, 953] методом расчета изучили электронную структуру и физические свойства $\alpha\text{-Sn}_3\text{N}_4$ в структурной шпинели. Определены константы кристаллической решетки, объемные модули, зонные щели, электронные связи и стабильность.

Нам не известны работы по испарению нитридов в системе олово-азот.

Система свинец-азот

Диаграмма состояния Pb-N не построена [62] и требует дальнейшего изучения. Сообщается о существовании Pb_3N_4 [58, 26, 62], Pb_3N_2 [26] и азидов

$Pb(N_3)_2$, $Pb(N_3)_4$, PbN_3 , PbN_6 [62]. Ряд азидов взрываются при детонации. Энтальпия образования $Pb(N_3)_{2(r)}$ составила $\Delta H_{f,298}^\circ(Pb(N_3)_{2(r)}) = 484$ кДж/моль [168].

Испарение Pb

Пар над $Pb_{(т.ж)}$ состоит из $Pb_{(r)}$ и $Pb_{2(r)}$. При 1500 К в паре присутствуют 99,75% $Pb_{(r)}$ и 0,25% $Pb_{2(r)}$, а при 2000 К пар содержит 98,5% $Pb_{(r)}$ и 1,5% $Pb_{2(r)}$. Давление пара свинца при комнатной температуре (298 К) составляет $3,74 \cdot 10^{-29}$ атм, в точке плавления (600,6 К) давление равно $5,3 \cdot 10^{-12}$ атм, а 1 атм достигается при 2062 К. Заметно свинец начинает испаряться при температуре выше 1000 К. Его давление и скорость испарения и соответственно теплота испарения представлены ниже.

| Т, К | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(Pb) \cdot 10^4$, атм | 0,16 | 1,19 | 6,31 | 25,8 | 85,9 | 242,0 | 596,0 |
| $\Delta H_{исп}^\circ$, кДж/моль | 184,3 | 183,9 | 183,1 | 182,2 | 181,4 | 180,1 | 179,8 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(Pb_{(r)}) = 195,7$ кДж/моль [27].

Скорость испарения свинца при комнатной температуре составляет $138,275 \cdot 10^{-29}$, в точке плавления (600,6 К) становится равной $138,027 \cdot 10^{-12}$ атм, а в точке кипения (2062 К) достигает $14,055$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения свинца в области температур 1000-1600 К выражается уравнением $\lg(W) = -9259/T + 5,77$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе свинец-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения и диссоциации нитридов в системе Pb-N. Нитриды в системе Pb-N характеризуются как очень неустойчивые соединения.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов углерода, кремния, германия, олова и свинца

В подгруппе IV азот с углеродом образует в паре C_2N_2 , C_2N , C_3N , C_4N , C_5N , CN , N_2 . Пар над системой азот-кремний состоит в основном из Si , Si_2 , Si_3 , Si_4 , N_2 и в малых количествах Si_2N , Si_6N , SiN . Нитриды германия, олова и свинца диссоциируют на $Me_{(r)}$ и $N_{2(r)}$.

Глава 6. Давление и состав пара над нитридами фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута

Испарение азота

Температура плавления азота ($N_{2(r)}$) равна 63,14 К (-210,012 °С), а кипения 77,35 К (-195,812 °С) [960]. Давление пара азота в точке плавления (63,14 К) равно 0,1252 атм, а 1 атм достигается при 77,35 К. В таблице 129 приведены выборочно сводные экспериментальные результаты по давлению пара твердого и жидкого азота по данным работ различных авторов [67-71]. В работах [396, 1209] исследовали процесс синтеза и диссоциации азотных кластеров N_4 , N_6 , N_8 .

В работах [337, 1193, 1204, 1233, 1249, 1250, 1252] изучалось поведение азота при высоких давлениях (до 10^6 атм) и температурах (до 2500 К). Построена фазовая диаграмма преобразования азота в зависимости от давления и температуры.

Попов [1193] изучил атомную фазу азота при давлениях $2,5 \cdot 10^6$ атм и температурах 3300 К, используя метод алмазной наковальни. Эта фаза синтезировалась из смеси NaN_3 и молекул N_2 .

Таблица 129. Давление пара твердого и жидкого азота (Р, атм)

| Т, К | Р | Т, К | Р | Т, К | Р | Литература, (год) |
|--------|---------|---------|--------|---------|--------|-------------------|
| 53,26 | 0,01082 | 64,37 | 0,1542 | 71,97 | 0,5037 | [67], (1937) |
| 55,82 | 0,02211 | 65,39 | 0,1839 | 73,31 | 0,6039 | |
| 60,78 | 0,07425 | 68,61 | 0,3089 | 76,79 | 0,9374 | |
| 63,10 | 0,1223 | 70,69 | 0,4207 | 77,30 | 0,9938 | |
| 96,853 | 6,1720 | 109,229 | 13,885 | 121,027 | 26,137 | [68], (1953) |
| 97,667 | 6,5452 | 113,492 | 17,670 | 124,088 | 30,333 | |
| 99,522 | 7,4677 | 117,299 | 21,637 | 125,238 | 32,037 | |
| 65 | 0,1741 | 85 | 2,2895 | 115 | 19,391 | [69], (1970) |
| 66 | 0,2064 | 90 | 3,6085 | 120 | 25,132 | |
| 70 | 0,3859 | 95 | 5,4103 | 122 | 27,755 | |
| 75 | 0,7612 | 100 | 7,7913 | 124 | 30,593 | |
| 77 | 0,9720 | 105 | 10,845 | 126 | 33,672 | |
| 63,148 | 0,1252 | 85,676 | 2,4438 | 108,508 | 13,440 | [70], (1973) |
| 65,328 | 0,1843 | 87,891 | 2,9969 | 110,295 | 14,923 | |
| 66,648 | 0,2296 | 90,207 | 3,6706 | 113,135 | 17,518 | |
| 72,521 | 0,5503 | 94,788 | 5,320 | 117,543 | 22,171 | |
| 75,061 | 0,7670 | 96,035 | 5,851 | 120,075 | 25,225 | |
| 81,567 | 1,6209 | 100,054 | 7,816 | 122,745 | 28,786 | |
| 84,656 | 2,2153 | 103,348 | 9,754 | 125,650 | 33,109 | |

| Т, К | Р | Т, К | Р | Т, К | Р | Литература, (год) |
|--------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|------------------------|-------------------|
| 35,4 | $0,4776 \cdot 10^{-5}$ | 50,146 | $4,237 \cdot 10^{-3}$ | 56,741 | $28,592 \cdot 10^{-3}$ | [71], (1974) |
| 44,632 | $5,8684 \cdot 10^{-4}$ | 50,419 | $4,658 \cdot 10^{-3}$ | 57,542 | $34,684 \cdot 10^{-3}$ | |
| 45,426 | $7,6579 \cdot 10^{-4}$ | 51,115 | $5,8408 \cdot 10^{-3}$ | 58,167 | $40,158 \cdot 10^{-3}$ | |
| 45,606 | $8,4605 \cdot 10^{-4}$ | 51,694 | $6,9987 \cdot 10^{-3}$ | 59,166 | $50,461 \cdot 10^{-3}$ | |
| 45,994 | $9,5789 \cdot 10^{-4}$ | 52,542 | $9,0763 \cdot 10^{-3}$ | 63,148 | $12,356 \cdot 10^{-2}$ | |
| 46,340 | $11,2105 \cdot 10^{-4}$ | 54,373 | $15,2894 \cdot 10^{-3}$ | | | |
| 48,640 | $25,6053 \cdot 10^{-4}$ | 55,755 | $22,25 \cdot 10^{-3}$ | | | |

Энергия диссоциации азота [27] по реакции



составила $\Delta H_{\text{г},0}^{\circ} = D_0(\text{N}_2) = 941,6$ кДж/моль.

Система фосфор-азот

В системе фосфор-азот в конденсированном состоянии найдены соединения $\text{PN}_{(\text{г})}$, $\text{P}_4\text{N}_{6(\text{г})}$, $\text{P}_3\text{N}_{5(\text{г})}$ и газообразные $\text{PN}_{(\text{г})}$ [21, 26, 749, 1225, 1244].

Раза и др. [1238] методом расчета из первых принципов при различных давлениях ($2 \cdot 10^5$ атм, $5 \cdot 10^5$ атм, $10 \cdot 10^5$ атм, $20 \cdot 10^5$ атм) получили нитриды фосфора составов: PN_3 , PN_2 , P_3N_4 , P_3N_5 , PN . Даны рисунки структур данных нитридов.

Лианг и др. [1225] методом фотоионизационной масс-спектрометрии при температурах 970-1270 К изучали потенциалы ионизации ряда фосфорорганических соединений. Сняты масс-спектры изученных соединений. Для нитрида фосфора (PN) на эффективной массе 45 найдена энергия ионизации равная 11,88 э.в. (около 1145 кДж/моль).

Испарение Р

Насыщенный пар над $\text{P}_{(\text{т,ж})}$ до 1000 К состоит в основном из $\text{P}_{4(\text{г})}$. Выше 1000 К газовая фаза наряду с $\text{P}_{4(\text{г})}$ содержит и $\text{P}_{2(\text{г})}$, а при температурах выше 1900 К основным компонентом пара становится молекула $\text{P}_{2(\text{г})}$, которая заметно начинает диссоциировать до $\text{P}_{(\text{г})}$ при температурах выше 2700 К [1335]. Парциальные давления парогазовых компонентов и изменение состава парогазовой фазы над $\text{P}_{(\text{т,ж})}$ приведены в таблице 130. Общее давление пара фосфора при комнатной температуре (298 К) составляет $2 \cdot 10^{-13}$ атм, в точке плавления (317 К) – $5,710 \cdot 10^{-12}$ атм, а 1 атм достигается при 702 К. Заметно фосфор начинает испаряться при температурах выше 450 К. Его давление, состав пара и скорость испарения представлены в таблице 130.

Скорость испарения фосфора при комнатной температуре составляет $57,176 \cdot 10^{-13}$, а в точке плавления (317 К) становится равной $157,994 \cdot 10^{-12}$, а в точке кипения (702 К) достигает $18,626$ г/(см²·с) [63].

Таблица 130. Давление и состав пара над $P_{(г,ж)}$ (P, атм) [26]

| Давление | Температура, К | | | | | |
|---------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------|
| | 298 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Давление, атм | | | | | | |
| $P_{общ.}$ | $2 \cdot 10^{-13}$ | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | $1,94 \cdot 10^{-4}$ | $3,03 \cdot 10^{-2}$ | $8,94 \cdot 10^{-1}$ | 13,158 |
| $P_{(P_1)}$ | $\sim 10^{-52}$ | - | $2,76 \cdot 10^{-28}$ | - | $2,4 \cdot 10^{-18}$ | - |
| $P_{(P_2)}$ | $\sim 10^{-23}$ | - | $1,88 \cdot 10^{-10}$ | - | $3,1 \cdot 10^{-5}$ | - |
| $P_{(P_3)}$ | $\sim 10^{-36}$ | - | $5 \cdot 10^{-18}$ | - | $2,48 \cdot 10^{-10}$ | - |
| $P_{(P_4)}$ | $1,98 \cdot 10^{-13}$ | - | $1,94 \cdot 10^{-4}$ | - | $8,94 \cdot 10^{-1}$ | - |

| Форма фосфора | Температура, К | | | | | |
|----------------|----------------|-----|-----|-----|--------|-------|
| | 298 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Состав пара, % | | | | | | |
| P_1 | - | - | - | - | - | - |
| P_2 | - | - | - | - | 0,003 | 0,05 |
| P_3 | - | - | - | - | - | - |
| P_4 | 100 | 100 | 100 | - | 99,997 | 99,95 |

Диссоциация и испарение нитридов в системе фосфор-азот

Хуфман и др. [132] статическим методом измерили концентрацию газообразного моонитрида фосфора в равновесии с эквипомной смесью фосфора и азота при 1173 К. Соответствующие закрытые кварцевые трубы содержали эквипомную смесь азота и фосфора в соотношении 67,60% P и 31,36% N и нагревались при 1173 К в течении 42 часов, а вторая при 1223 К в течении 44 часов. Затем трубы были охлаждены до 770 К в течение одной минуты. По данным работы [132], при 1173 К концентрация газообразного $PN_{(г)}$ составляет в пределах 1,7-2,6%. Рассмотрены равновесные реакции



Совместно с литературными данными оценена энергия диссоциаций молекулы $PN_{(г)}$ равная 684 кДж/моль. Получена константа равновесия реакции 4, при 1173 К она составила $1 \cdot 10^{-2}$ атм, при 2273 К – $2 \cdot 10^{-1}$ атм. Парциальные давления молекул $PN_{(г)}$, $P_{2(г)}$, $N_{2(г)}$ при 1173 К в работе [132] не приведены. Впервые термодинамические функции $PN_{(г)}$ рассчитаны Поттером и др. [946]. Более точные данные по этим величинам даны в справочнике [27].

Ву и др. [133, 1207] методами масс-спектрометрии в области температур 960-1220 К и интегральным вариантом метода Кнудсена в интервале температур 970-1270 К в варианте непрерывного взвешивания на вакуумных весах исследовали испарение нитрида фосфора (P_3N_5). Исследования испарения P_3N_5 проводилось из графитовых ячеек: при масс-спектрометрических исследованиях, диаметр истечения камеры Кнудсена составил 1,1 мм; при Кнудсеновских исследованиях площадь отверстия истечения изменяли от $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ до $139 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Общее давление пара над P_3N_5 , полученное методом Кнудсена, описывается температурной зависимостью (P , атм) (рис. 14) $\lg P_{\text{общ.}} = -15780/T + 9,936$. При масс-спектрометрических исследованиях в работе [133] в масс-спектре парогазовой фазы над $P_3N_{5(r)}$ при 1020 К найдены ионы: P^+ , P_2^+ , P_3^+ , P_4^+ , N^+ , N_2^+ , PN^+ , PN^{2+} , $P_4O_{10}^+$. По кривым эффективности ионизации и потенциалам появления найдено, что основными составляющими парогазовой фазы над $P_3N_{5(r)}$ являются молекулы $N_{2(r)}$, $PN_{(r)}$ и $P_{2(r)}$. Относительные интенсивности ионов составили для N_2^+ : PN^+ : P_2^+ как 6,0:6,6:0,7 соответственно. Принималось, что $P(PN):P(P_2) = J(PN^+) : J(P_2^+)$. Показано, что нитрид $P_3N_{5(r)}$ испаряется конгруэнтно по двум равновесиям



В таблице 131 приведены парциальные давления пара молекул N_2 , PN , P_2 , полученные из величин соответствующих ионных токов при температурах 1100 К и 1000 К.

Таблица 131. Парциальные давления пара над $P_3N_{5(r)}$ (P , атм) [133]

| P (атм) | 1100 К | 1000 К |
|----------------|----------------------|----------------------|
| P_{N_2} | $1,70 \cdot 10^{-5}$ | $6,17 \cdot 10^{-7}$ |
| P_{PN} | $5,94 \cdot 10^{-5}$ | $2,20 \cdot 10^{-6}$ |
| P_{P_2} | $1,21 \cdot 10^{-6}$ | $3,32 \cdot 10^{-8}$ |

В таблице 132 и на рис. 14 приведены уравнения температурной зависимости парциальных давлений пара молекул N_2 , PN , P_2 при испарении $P_3N_{5(r)}$.

Таблица 132. Уравнения температурной зависимости парциальных давлений пара при испарении $P_3N_{5(r)}$ $\lg P(\text{атм}) = + A/T + B$ [133]

| Молекула | A | B |
|-----------------|------------------|--------------------|
| PN | -15694 ± 182 | $10,046 \pm 0,185$ |
| N_2 | -14396 ± 181 | $8,267 \pm 0,184$ |
| P_2 | -18167 ± 806 | $10,649 \pm 0,787$ |

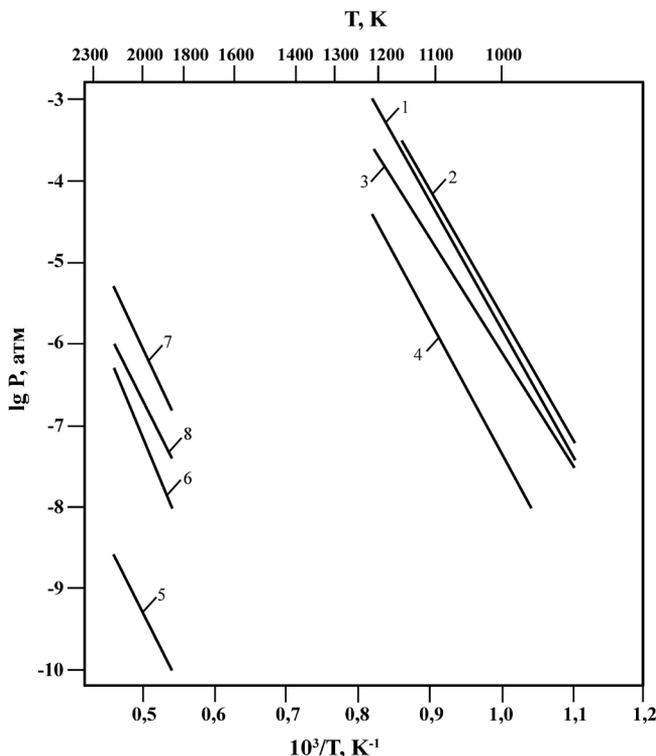


Рис. 14. Температурная зависимость давления пара над P_3N_5 и над UP-BN:

1. P (общ.) над P_3N_5 , метод Кнудсена [133];
2. P (PN) над P_3N_5 , метод масс-спектрометрии [133];
3. P (N_2) над P_3N_5 , метод масс-спектрометрии [133];
4. P (P_2) над P_3N_5 , метод масс-спектрометрии [133];
5. P (PN) над UP-BN, метод масс-спектрометрии [945];
6. P (P_2) над UP-BN, метод масс-спектрометрии [945];
7. P (N_2) над UP-BN, метод масс-спектрометрии [945];
8. P (P) над UP-BN, метод масс-спектрометрии [945].

Константа равновесия реакции 6 получена в виде температурной зависимости $\lg K_1 = -(61478 \pm 626)/T + (38,364 \pm 0,6)$. Это дало возможность получить с помощью II закона термодинамики энтальпию реакции 6, которая приведена в таблице 133. Термодинамические характеристики ряда реакций, полученные в работе [133], приведены в таблице 133.

Таблица 133. Равновесные реакции над P_3N_5 [133]

| № | Реакции | Энтальпии реакции (кДж) |
|----|---------------------------------------|--|
| 8 | $P_3N_{5(r)} = 3 PN_{(r)} + N_{2(r)}$ | $\Delta H_{298}^\circ = 1179 \pm 80$ |
| 9 | $3 P + 5/2 N_{2(r)} = P_3N_{5(r)}$ | $\Delta H_{f,298}^\circ = -961 \pm 80$ |
| 10 | $2 PN_{(r)} = N_{2(r)} + P_{2(r)}$ | $\Delta H_{298}^\circ = 33,5 \pm 2$ |
| 11 | $PN_{(r)} = P_{(r)} + N_{(r)}$ | $D_0^\circ = 730 \pm 4$ |

Энергия диссоциации молекулы $\text{PN}_{(r)}$ по данным различных авторов приведена в таблице 134.

Таблица 134. Энергия диссоциации молекулы $\text{PN}_{(r)}$ (D°_0 , кДж/моль)

| Литература, год | [132] 1954 | [133] 1968 | [945] 1969 | [135] 1971 | [134] 1972 | [27] 1978 |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| PN | 684 | 730 | 616 | 669 | 685 | 614 |

Гингерич [945] исследовал газовое равновесие между $\text{N}_{2(r)}$, $\text{P}_{(r)}$, $\text{P}_{2(r)}$ и $\text{PN}_{(r)}$, используя сочетание методов Кнудсена и масс-спектрометрии при анализе пара над конденсированной смесью UP-BN. Образцы смеси UP-BN испарялись из вольфрамовых камер Кнудсена с площадью эффузионного отверстия $1,25 \cdot 10^{-2}$ см² при температурах 1869-2198 К. В масс-спектре найдены ионы N_2^+ , P^+ , PN^+ , P_2^+ и U^+ , которые получались из прямой ионизации соответствующих нейтральных атомов и молекул. Соотношение ионных токов при 2059 К составило $\text{N}_2^+ : \text{P}^+ : \text{PN}^+ : \text{P}_2^+$ как 100:44,4:0,44:71,2. Нами [25] пересчитаны величины ионных токов при температурах 1869 К и 2198 К в парциальные давления пара молекул, атомов над смесью UP-BN, которые приведены в таблице 135 и на рис. 14 (прямые 5, 6, 7, 8).

Таблица 135. Давление пара над UP-BN (P, атм) [25, 945]

| T, К | P (атм) | | | |
|------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | PN | P_2 | N_2 | P |
| 1869 | $1,13 \cdot 10^{-10}$ | $1,34 \cdot 10^{-8}$ | $1,73 \cdot 10^{-7}$ | $4,44 \cdot 10^{-8}$ |
| 2198 | $3,18 \cdot 10^{-9}$ | $6,97 \cdot 10^{-7}$ | $5,75 \cdot 10^{-6}$ | $1,32 \cdot 10^{-6}$ |

С использованием температурных зависимостей ионов PN^+ , P_2^+ , N_2^+ и P^+ над системой UP-BN в работе [945] изучалось равновесие реакций



В таблице 136 приведены суммарные результаты исследований по энтальпиям реакции 2, 5, 6 в сравнении с результатами работ [132, 133] для реакции 2. Энергия диссоциации молекулы $\text{PN}_{(r)}$ равная $D^{\circ}_{298}(\text{PN}) = 616,6 \pm 20$ кДж/моль была рассчитана из средних величин энтальпий реакций 2 и 5 (табл. 136) и из энергий диссоциации молекул $\text{P}_{2(r)}$ и $\text{N}_{2(r)}$. Стандартная величина образования газообразной молекулы $\text{PN}_{(r)}$ составила $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{PN}_{(r)}) = 189,4$ кДж/моль.

Таблица 136. Энтальпии реакции 2, 5, 6 для газовых равновесий между N_2 , PN , P_2 и P (ΔH , кДж/моль) [132, 133, 945]

| Реакции | Т, К | II закон | | III закон ΔH°_{298} | Литература |
|---------|-----------|--------------------|------------------------|----------------------------------|------------|
| | | ΔH°_r | ΔH°_{298} | | |
| 2 | 1870-2200 | 172 ± 15 | 171 ± 15 | 199 ± 5 | [945] |
| | 1890-2200 | 178 ± 20 | 177 ± 20 | 214 ± 5 | [945] |
| | 970-1120 | - | -42 ± 16 | -34 ± 3 | [133] |
| | 1170-1180 | - | - | (60) | [132] |
| 5 | 1890-2200 | -327 ± 20 | -319 ± 20 | -273 ± 5 | [945] |
| 6 | 1890-2200 | 505 ± 10 | 496 ± 10 | 487 ± 2 | [945] |

Гордиенко и др. [134] сочетанием методов Кнудсена, масс-спектрометрии и рентгеновского анализа в области 950-1100 К исследовали состав пара и энтальпии испарения $PN_{(r)}$, $N_{2(r)}$, и $P_{2(r)}$ при испарении гексагональной и тетрагональной модификаций $P_3N_{5(r)}$. В масс-спектрах обеих модификаций P_3N_5 , полученных при температурах 950-1100 К, обнаружены ионы N^+ , N_2^+ , P^+ , PN^+ , P_2^+ , и P_4^+ . Показано, что пар над $P_3N_{5(r)}$ обеих модификаций состоит в основном из $PN_{(r)}$, $N_{2(r)}$, и $P_{2(r)}$. Рассчитано, что отношение $P(P_2):P(N_2):P(PN) = 1:50:150$. Т.е. испарение $P_3N_{5(r)}$ осуществляется в основном по реакции 15, но протекает и газофазная реакция 16



Доля молекул $P_{2(r)}$ в паре незначительна, однако возрастает с увеличением температуры. В таблице 137 приведены результаты исследований работы [134] испарения нитрида фосфора P_3N_5 .

Таблица 137. Термодинамические характеристики испарения P_3N_5 [134]

| Характеристика | Модификация | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| | гексагональная | | | тетрагональная | | |
| | Т, К | ΔH°_r | ΔH°_0 | Т, К | ΔH°_r | ΔH°_0 |
| $\Delta H_{\text{испар.}} PN_{(r)}$ | 942-1052 | 471 ± 7 | 439 | 1030-1134 | 499 ± 8 | 464 |
| $\Delta H_{\text{испар.}} N_{2(r)}$ | 951-1077 | 443 ± 6 | 413 | 1060-1168 | 470 ± 6 | 436 |
| $\Delta H_{\text{испар.}} P_{2(r)}$ | 988-1071 | 438 ± 5 | 403 | 953-1131 | 953 ± 5 | 399 |
| $\Delta H_{\text{реакции}} (15)$ | - | - | 1731 | - | - | 1827 |
| $\Delta H_{\text{реакции}} (16)$ | - | - | -63 | - | - | -93 |
| $D^\circ_0(PN)$ | - | - | 682 | - | - | 667 |
| $\Delta H^\circ_{f,0}(P_3N_{5(r)})$ | - | - | -1419 | - | - | -1473 |

К сожалению, в работе [134] не приведены абсолютные величины парциальных давлений пара молекул $PN_{(r)}$, $N_{2(r)}$, и $P_{2(r)}$ над P_3N_5 . Хотя авторы работы [134] критикуют результаты работы [133] по испарению P_3N_5 , а собственные результаты по давлению пара над P_3N_5 не приводят.

Гордиенко и др. [135] методом масс-спектрометрии в интервале температур 905-1225 К исследовали испарение оксинитрида фосфора $\text{PON}_{(r)}$. В масс-спектре найдены ионы N^+ , N_2^+ , P^+ , PN^+ , P_2^+ , P_4^+ , а также $\text{P}_4\text{O}^{6-10+}$. По качественному составу газовая фаза над $\text{PON}_{(r)}$ близка к таковой нитрида P_3N_5 . Установлено, что основными компонентами пара являются молекулы $\text{N}_{2(r)}$, $\text{PN}_{(r)}$ и $\text{P}_{2(r)}$. Теплоты испарения (в кДж/моль) найденных компонентов пара над $\text{PON}_{(r)}$ определены на основании температурных зависимостей ионных токов и при средних температурах опытов составляют: для $\text{PN}_{(r)} - \Delta H_{v,1067}^\circ = 294,3 \pm 8$; для $\text{N}_{2(r)} - \Delta H_{v,1120}^\circ = 262 \pm 7$; для $\text{P}_{2(r)} - \Delta H_{v,1072}^\circ = 258 \pm 9$. Эти величины в сочетании с термодинамическими характеристиками участников реакции



позволили в работе [135] рассчитать энергию диссоциации молекулы $\text{PN}_{(r)}$, величина которой составила $D_0^\circ(\text{PN}_{(r)}) = 669$ кДж/моль.

По расчетным данным Куликова [26], состав пара над P_3N_5 при 702 К состоит из молекул $\text{P}_{2(r)}$, $\text{P}_{4(r)}$, $\text{N}_{2(r)}$, $\text{PN}_{(r)}$ с давлением (табл. 138) по объемным процентам это в основном N_2 : P_4 как 77:23 при 702 К.

Таблица 138. Давление пара над P_3N_5 (P, атм) [26]

| T, К | -lgP | | | | -lgP _(обм.) |
|------|----------------|----------------|----------------|------|------------------------|
| | P ₂ | P ₄ | N ₂ | PN | |
| 550 | 8,4 | 3,1 | 2,5 | 14,3 | 2,4 |
| 702 | 4,9 | 0,8 | 0,3 | 9,7 | 0,15 |

Эти расчетные результаты по давлению диссоциации P_3N_5 не подтверждаются экспериментальными результатами работы [133] и являются слишком завышенными.

Рейд [631] методом масс-спектрометрии определял энергии низколежащих квартетных электронных состояний ионов PN^+ и P_2^+ . Катионы PN^+ и P_2^+ образовывались при ионизации электронным ударом (100 эВ) соответствующих паров ($\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$) или красного фосфора (P_4). Показано, что катион PN^+ получается с энергией 264 кДж/моль, а для P_2^+ энергия составит в зависимости от состояния в пределах 189-278 кДж/моль.

Ахмад и др. [632] изучали ИК-спектр газообразных молекул $\text{PN}_{(r)}$, который получали из смеси $\text{PCl}_3:\text{N}_2:\text{He}$ в отношении 1:17:170 при общем давлении $2,6 \cdot 10^{-2}$ атм и при температуре 298 К. Рассчитан набор равновесных молекулярных постоянных молекулы $\text{PN}_{(r)}$.

Квон и др. [734] использовали различные методы расчета для определения низкоэнергетических структур изомеров P_2N_2 , их путей перегруппировок и диссоциации с образованием $\text{P}\equiv\text{N}$, N_2 и P_2 . Предложены рисунки пяти оптимальных структур P_2N_2 . Более термодинамически стабилен изомер P_2N_2 , имеющий структуру в виде бабочки, который имеет барьер 80 кДж/моль из двух молекул $\text{P}\equiv\text{N}$ или N_2 и P_2 .

Ванг и др. [462] с использованием квантово-химических методов расчета исследовали структурные и энергетические характеристики соединений $\text{P}(\text{N}_n)_m$ ($n = 3, 4$; $m = 1-4$). Обсуждены особенности атома фосфора

в рассмотренных системах «концентрировать» вокруг себя кластеры азота. Показано, что частицы $P(N_n)_m$ могут существовать как устойчивые системы, хотя их барьерные диссоциации очень низкие. Получено свыше тринадцати геометрических структур кластеров $P(N_4)_m$, а также десять структур $P(N_4)_m^{-3}$; $P(N_3)_m^{-1}$ и $P_4(N_4)_4$ в виде рисунков. Суммарные энергии полученных соединений приведены в таблице 139.

Таблица 139. Средняя суммарная энергия кластеров нитридов фосфора (в кДж/моль) [462]

| Соединения | Суммарная энергия | Соединения | Суммарная энергия |
|-----------------|-------------------|--------------|-------------------|
| PN_4^{-3} | -2340 | PN_3^{+2} | -2108 |
| $P(N_4)_2^{-3}$ | -3255 | $P(N_3)_2^+$ | -2797 |
| $P(N_4)_3^{-3}$ | -4170 | $P(N_3)_3$ | -3482 |
| $P(N_4)_4^{-3}$ | -5079 | $P(N_3)_4^-$ | -4168 |

Система мышьяк-азот

В системе мышьяк-азот образуется нитрид AsN [58, 62].

Испарение As

Насыщенный пар над $As_{(т,ж)}$ до температур 1000 К состоит в основном из $As_{4(г)}$; в интервале 1000-1500 К пар содержит $As_{4(г)}$ и $As_{2(г)}$, а выше 1500 К – в основном $As_{2(г)}$. Заметно диссоциация $As_{2(г)}$ до $As_{(г)}$ протекает при температурах выше 2000 К. Общее давление пара мышьяка при комнатной температуре (298 К) составляет $5,9 \cdot 10^{-18}$ атм, в точке плавления (1090 К) ~ 20 атм, и 1 атм достигается при 876 К, т.е. температура кипения мышьяка ниже, чем температура плавления.

Заметно мышьяк начинает испаряться при температурах выше 400 К. Его давление, теплоты испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 485 | 518 | 554 | 597 | 647 | 708 | 783 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $P_{общ}, атм$ | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание: $\Delta H_{s,298}^\circ(As_2) = 110,8$ кДж/моль и $\Delta H_{s,298}^\circ(As_4) = 39,1$ кДж/моль [825].

Скорость испарения мышьяка при комнатной температуре составляет $262,342 \cdot 10^{-18}$, в точке плавления (1090 К) становится равной 464,987, а в точке кипения (876 К) достигает $25,934$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения мышьяка в области 480-780 К описывается уравнением $\lg W = -7592/T + 10,18$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе мышьяк-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе As-N. В работе [26] расчетным методом для энтальпии образования и диссоциации молекулы $AsN_{(г)}$ оценены величины $\Delta H_{f,298}^\circ(AsN_{(г)}) = 196,3$ кДж/моль; $D_0^\circ(AsN_{(г)}) = 562$ кДж/моль.

Оханессиан и др. [990] расчетным методом оценили энергию диссоциации молекулы AsN, которая составила 407 кДж/моль.

Лиу и др. [908] с использованием теоретических методов провели полные спектроскопические расчеты около сотни электронных состояний молекулы AsN. Определены спектроскопические параметры молекулы в этих состояниях и для отдельных электронных переходов рассчитаны множители Франка-Кондона и излучательные времена жизни.

Система сурьма-азот

В системе сурьма-азот образуется $SbN_{(r)}$ [26, 62].

Испарение Sb

Насыщенный пар над $Sb_{(т,ж)}$ до $T_{пл}(Sb)$ 904 К состоит полностью из $Sb_{4(r)}$; в точке кипения (1907 К) пар содержит равные доли $Sb_{4(r)}$ и $Sb_{2(r)}$ по (49%) и 2% $Sb_{(r)}$. Общее давление пара сурьмы при комнатной температуре (298 К) составляет $3,9 \cdot 10^{-28}$ атм, в точке плавления (904 К) – $2,05 \cdot 10^{-4}$ атм, а 1 атм достигается при 1860 К. Заметно сурьма начинает испаряться при температурах выше 700 К. Ее давление, теплоты испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 699 | 749 | 807 | 876 | 1011 | 1220 | 1493 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $P_{общ}, атм$ | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Sb_{(r)}) = 264,0$ кДж/моль, $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Sb_{2(r)}) = 116,4$ кДж/моль и $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Sb_{4(r)}) = 52,8$ кДж/моль [825].

Скорость испарения сурьмы при комнатной температуре составляет $221,063 \cdot 10^{-28}$, в точке плавления (904 К) становится равной $66,716 \cdot 10^{-4}$, а в точке кипения (1860 К) достигает $19,648$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения сурьмы в области температур 700-1500 К описывается уравнением

$$\lg W = -7555/T + 5,62.$$

Диссоциация и испарение нитридов в системе сурьма-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе Sb-N. В работе [26] расчетным методом для энтальпии образования и диссоциации молекулы $SbN_{(r)}$ оценены величины $\Delta H_{f,298}^{\circ}(SbN_{(r)}) = 267$ кДж/моль; $D_{0}^{\circ}(SbN_{(r)}) = 467$ кДж/моль.

Система висмут-азот

Диаграмма состояния Bi-N не изучена [62]. Растворимость азота в висмуте крайне мала. Сообщается о существовании нитрида BiN [126].

Испарение Bi

Насыщенный пар над $\text{Bi}_{(г,ж)}$ в основном состоит из $\text{Bi}_{2(г)}$ и в меньшей степени из $\text{Bi}_{(г)}$. Общее давление пара висмута при комнатной температуре (298 К) составляет $1,83 \cdot 10^{-30}$ атм, в точке плавления (544,4 К) – $1,79 \cdot 10^{-13}$ атм, а 1 атм достигается при 1837 К. Заметно висмут начинает испаряться при температурах выше 800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| T, К | 791 | 859 | 942 | 1041 | 1166 | 1326 | 1539 |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $P_{\text{общ}}, \text{ атм}$ | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Bi}_{(г)}) = 209,7$ кДж/моль, $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Bi}_{2(г)}) = 111,2$ кДж/моль [825].

Скорость испарения висмута при комнатной температуре составляет $96,096 \cdot 10^{-30}$, в точке плавления (544,5 К) становится равной $69,537 \cdot 10^{-13}$, а в точке кипения (1837 К) достигает $21,15$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения висмута в области температур 790-1550 К описывается уравнением

$$\lg W = -9527/T + 6,58.$$

Диссоциация и испарение нитридов в системе висмут-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе Bi–N.

Манзел и др. [944] изучали резонансные Raman спектры молекул висмута Bi_n ($n \geq 2$). Пары висмута получали при испарении висмута (чистота 99,99%) из танталовых ячеек при 900 К. Давление пара висмута при 900 К составляло около $5 \cdot 10^{-6}$ атм.

Алексеев и др. [659, 677] провели теоретическое изучение электронного спектра BiN в низкоэнергетической области. Рассчитанные спектроскопические параметры BiN находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Полученные результаты использованы для изучения электронных состояний молекулы BiN диссоциирующих к атомным пределам Bi–N.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Азот с элементами V подгруппы в системах P–N, As–N, Sb–N, Bi–N образует в паре 1) N_2 , P_2 , PN; 2) N_2 , As, AsN; 3) N_2 , Sb, SbN; 4) Bi–N (не изучены).

Энергии диссоциации (D°_0 , кДж/моль) для газообразных молекул N_2 , PN, AsN, SbN соответственно равны 940, 620, 560, 470.

Глава 7. Давление и состав пара над нитридами кислорода, серы, селена, теллура, полония

Система кислород-азот

В системе кислород-азот в газообразном состоянии существуют оксиды азота NO , NO^+ , NO_2 , NO_2^- , NO_3^- , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 [27, 1332].

Испарение O_2

Температура плавления кислорода (O_2) равна 54,20 К (-218,799 °С), кипения 90,03 К (-182,972 °С). Давление пара кислорода в точке плавления равно $1,52 \cdot 10^{-3}$ атм, а 1 атм достигает при 90,03 К. В критической точке 154,33 К (-118,67 °С) давление кислорода достигает 50,4 атм [960]. Исследованию испарения кислорода посвящен ряд работ [958, 959, 962, 963, 964, 965, 966]. В таблице 140 приведены сводные результаты по давлению пара жидкого кислорода по данным различных авторов [958, 959, 964, 966].

Таблица 140. Давление пара жидкого кислорода (P, атм)

| T, K | P(O ₂) | T, K | P(O ₂) | T, K | P(O ₂) | Литература, год |
|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------|--------------------|-----------------|
| 77,63 | 0,2182 | 100,04 | 2,517 | 120,04 | 10,216 | [958], 1927 |
| 81,12 | 0,3494 | 105,04 | 3,759 | 125,04 | 13,503 | |
| 88,04 | 0,7949 | 110,04 | 5,411 | 130,04 | 17,457 | |
| 94,04 | 1,468 | 115,04 | 7,541 | 134,22 | 21,470 | |
| 55 | 0,001768 | 75 | 0,1439 | 90 | 0,9823 | [964], 1966 |
| 60 | 0,007185 | 80 | 0,2979 | 95 | 1,6121 | |
| 65 | 0,0231 | 85 | 0,5621 | 100 | 2,5106 | |
| 70 | 0,06194 | | | | | |
| 90,188 | 1,0132 | 109,996 | 5,4334 | 132,508 | 19,760 | [966], 1976 |
| 92,506 | 1,2828 | 112,492 | 6,4287 | 139,991 | 27,8693 | |
| 95,005 | 1,6316 | 115,000 | 7,5563 | 142,503 | 31,0545 | |
| 97,195 | 1,9926 | 117,508 | 8,8210 | 147,495 | 38,1738 | |
| 99,996 | 2,5391 | 119,990 | 10,2166 | 150,001 | 42,1896 | |
| 102,084 | 3,0148 | 122,500 | 11,7836 | 152,000 | 45,6273 | |
| 105,000 | 3,7854 | 125,007 | 13,5150 | 154,581 | 50,4332 | |
| 54,363 ^{a)} | 0,00152 | 90,180 ^{b)} | 1,0133 | 115,654 | 7,8642 | [959], 1997 |
| 56,538 | 0,00293 | 90,269 | 1,0266 | 118,095 | 9,1283 | |
| 63,069 | 0,01547 | 90,387 | 1,0339 | 120,260 | 10,409 | |

Продолжение таблицы 140

| Т, К | P(O ₂) | Т, К | P(O ₂) | Т, К | P(O ₂) | Литература, год |
|--------|--------------------|---------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| 65,246 | 0,02462 | 91,386 | 1,1464 | 124,725 | 13,294 | [959], 1997 |
| 67,956 | 0,04253 | 92,503 | 1,2825 | 127,357 | 15,277 | |
| 70,141 | 0,06386 | 92,506 | 1,2828 | 131,540 | 18,852 | |
| 75,150 | 0,1480 | 94,090 | 1,4981 | 135,048 | 22,277 | |
| 83,560 | 0,4756 | 94,150 | 1,5105 | 140,329 | 28,259 | |
| 83,750 | 0,4862 | 96,108 | 1,8089 | 144,396 | 33,601 | |
| 85,913 | 0,6310 | 98,760 | 2,2899 | 150,163 | 42,442 | |
| 86,210 | 0,6529 | 100,116 | 2,5657 | 153,553 | 48,448 | |
| 89,760 | 0,9680 | 104,354 | 3,6028 | 154,27 | 50,298 | |
| 90,150 | 1,0133 | 107,392 | 4,7179 | 154,33 ^{с)} | 50,372 | |
| | | 110,142 | 5,4842 | | | |

^{а)} – точка плавления; ^{б)} – точка кипения; ^{с)} – точка критическая.

Диссоциация и испарение нитридов в системе азот-кислород

В таблице 141 приведены реакции диссоциации и термодинамические характеристики оксидов азота.

Таблица 141. Термодинамические свойства оксидов азота (кДж/моль) [27]

| № | Реакции | $\Delta H^{\circ}_{r,0}$ | $\Delta H^{\circ}_{f,0}$ | $D_0 (\Delta H^{\circ}_{at})$ |
|---|---|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1 | $\text{NO}_{(r)} = \text{N}_{(r)} + \text{O}_{(r)}$ | 626,84 ± 0,12 | 91,27 ± 0,43 | 626,84 ± 0,12 |
| 2 | $\text{NO}^+_{(r)} + e_{(r)} = \text{N}_{(r)} + \text{O}_{(r)}$ | -267,01 ± 0,13 | 984,61 ± 0,43 | 1046,93 ± 0,13 |
| 3 | $\text{NO}_{2(r)} = 2\text{O}_{(r)} + \text{N}_{(r)}$ | 927,38 ± 0,67 | 37,0 ± 0,5 | 927,38 ± 0,67 |
| 4 | $\text{NO}^-_{2(r)} = 2\text{O}_{(r)} + \text{N}_{(r)} + e_{(r)}$ | 1155,38 ± 10 | -191 ± 10 | - |
| 5 | $\text{NO}^-_{3(r)} = 3\text{O}_{(r)} + \text{N}_{(r)} + e_{(r)}$ | 1509,17 ± 5 | -298 ± 5 | - |
| 6 | $\text{N}_2\text{O}_{(r)} = \text{O}_{(r)} + 2\text{N}_{(r)}$ | 1103,39 ± 0,94 | 81,6 ± 0,5 | 1103,39 ± 0,94 |
| 7 | $\text{N}_2\text{O}_{3(r)} = 3\text{O}_{(r)} + 2\text{N}_{(r)}$ | 1590,79 ± 1,3 | 91,2 ± 1,0 | 1590,79 ± 1,3 |
| 8 | $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} = 4\text{O}_{(r)} + 2\text{N}_{(r)}$ | 1908,37 ± 1,3 | 20,4 ± 1,0 | 1908,37 ± 1,3 |
| 9 | $\text{N}_2\text{O}_{5(r)} = 5\text{O}_{(r)} + 2\text{N}_{(r)}$ | 2152,67 ± 1,8 | 13,3 ± 1,5 | 2152,67 ± 1,8 |

Система сера-азот

В системе сера-азот установлено образование газообразных соединений $\text{SN}_{(r)}$, $\text{S}_2\text{N}_{2(r)}$, $\text{S}_3\text{N}_{3(r)}$, $\text{S}_4\text{N}_{2(r)}$, $\text{S}_4\text{N}_{4(r)}$ [26, 588, 590]. В твердой фазе $\text{S}_2\text{N}_{2(r)}$, $\text{S}_4\text{N}_{4(r)}$ [906, 917, 968, 969, 971, 1208].

Испарение S

Насыщенный пар над $\text{S}_{(т,ж)}$ состоит из молекул $\text{S}_{(r)}$, $\text{S}_{2(r)}$, $\text{S}_{3(r)}$, $\text{S}_{4(r)}$, $\text{S}_{5(r)}$, $\text{S}_{6(r)}$, $\text{S}_{7(r)}$ и $\text{S}_{8(r)}$. Динамика изменения состава паровой фазы приведена в таблице 142. Видно, что при низких температурах в паре в основном при-

сутствуют $S_{8(r)}$ и $S_{6(r)}$ (~ 93%), при повышенных температурах пар состоит из $S_{2(r)}$. Парциальные давления парогазовых компонентов над $S_{(т,ж)}$ приведены в таблице 142.

Общее давление пара серы при комнатной температуре (298 К) составляет $2,48 \cdot 10^{-9}$ атм; в точке плавления (388,65 К) – $2,8 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается около 717 К. Заметно сера начинает испаряться при температурах выше точки плавления.

Таблица 142. Давление и состав пара над $S_{(т,ж)}$ [26]

| Давление серы | Температура, К | | | | | |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | 298 | 388,36 | 600 | 800 | 1000 | 1300 |
| Давление, атм | | | | | | |
| $P_{\text{общ.}}$ | $2,48 \cdot 10^{-9}$ | $2,8 \cdot 10^{-5}$ | $9,76 \cdot 10^{-2}$ | 1,86 | 13,33 | 127,85 |
| $P_{(S_1)}$ | $2,5 \cdot 10^{-42}$ | $6,6 \cdot 10^{-31}$ | $6,3 \cdot 10^{-18}$ | $4,9 \cdot 10^{-12}$ | $1,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,56 \cdot 10^{-5}$ |
| $P_{(S_2)}$ | $1,08 \cdot 10^{-14}$ | $1,51 \cdot 10^{-9}$ | $8,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,22 | 5,3 | 85,0 |
| $P_{(S_3)}$ | $1,32 \cdot 10^{-16}$ | $6,75 \cdot 10^{-11}$ | $1,16 \cdot 10^{-4}$ | 0,044 | 1,22 | 20,0 |
| $P_{(S_4)}$ | $7,32 \cdot 10^{-16}$ | $1,73 \cdot 10^{-10}$ | $8,41 \cdot 10^{-5}$ | 0,014 | 0,26 | 3,44 |
| $P_{(S_5)}$ | $2,98 \cdot 10^{-13}$ | $2,48 \cdot 10^{-8}$ | $2,36 \cdot 10^{-3}$ | 0,187 | 1,81 | 10,0 |
| $P_{(S_6)}$ | $6,88 \cdot 10^{-10}$ | $6,14 \cdot 10^{-6}$ | $2,98 \cdot 10^{-2}$ | 0,541 | 2,06 | 4,51 |
| $P_{(S_7)}$ | $2,17 \cdot 10^{-10}$ | $3,8 \cdot 10^{-6}$ | $2,68 \cdot 10^{-2}$ | 0,491 | 1,82 | 3,76 |
| $P_{(S_8)}$ | $2,16 \cdot 10^{-9}$ | $1,81 \cdot 10^{-5}$ | $3,76 \cdot 10^{-2}$ | 0,366 | 0,859 | 1,12 |

| Форма серы | Температура, К | | | | | |
|----------------|----------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | 298 | 388,36 | 600 | 800 | 1000 | 1300 |
| Состав пара, % | | | | | | |
| S_1 | $>10^{-40}$ | $>10^{-28}$ | $>10^{-16}$ | $>10^{-8}$ | $>10^{-7}$ | $>10^{-6}$ |
| S_2 | $>10^{-3}$ | 0,005 | 0,82 | 11,71 | 39,76 | 66,50 |
| S_3 | $>10^{-5}$ | $>10^{-4}$ | 0,12 | 2,38 | 9,15 | 15,65 |
| S_4 | $>10^{-4}$ | $>10^{-3}$ | 0,09 | 0,73 | 1,95 | 2,69 |
| S_5 | 0,01 | 0,09 | 2,41 | 10,05 | 13,57 | 7,82 |
| S_6 | 22,44 | 21,93 | 30,55 | 29,07 | 15,46 | 3,53 |
| S_7 | 7,08 | 13,17 | 27,47 | 26,38 | 13,65 | 2,94 |
| S_8 | 70,46 | 64,81 | 38,54 | 19,68 | 6,46 | 0,87 |

Скорость испарения серы при комнатной температуре составляет $88,348 \cdot 10^{-9}$, в точке плавления (388,65 К) становится равной $87,344 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (717 К) достигает $22,966 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63].

Диссоциация и испарение нитридов в системе сера-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе сера-азот.

Лау и др. [588, 590] методами высокотемпературной масс-спектрометрии и фотоэлектронной спектроскопии исследовали продукты испарения

при нагреве полимера SN_x в области 400-420 К. В паре найдена молекула S_3N_3 . Отмечено, что при конденсации последних на охлажденной подложке с температурой 77 К с образованием полимера $(SN)_x$ и последующем нагреве в масс-спектрах появляются сигналы, соответствующие фрагментам молекул S_2N_2 , S_3N_3 , S_4N_2 и S_4N_4 . Приведены шесть расчетных структур радикала S_3N_3 . Термодинамических характеристик найденных молекул не приведено.

СомасунDRAM и др. [666] методом функционала плотности систем в локальном и нелокальном приближениях определили относительные энергии, структурные параметры и колебательные частоты молекул SNS , S_2N_2 и S_4N_2 . Приведены рассчитанные структуры названных молекул.

Пиблес и др. [191] методом расчета получили для газообразной молекулы сульфида азота энтальпию образования $\Delta H_{f,0}(NS_{(r)}) = 277,3 \pm 2$ кДж/моль. Для энергии диссоциации молекулы $NS_{(r)}$ в [27] рекомендована величина $D_0(NS) = 479 \pm 50$ кДж/моль. В таблице 143 приведены энтальпии образования $NS_{(r)}$ по данным различных авторов.

Таблица 143. Энтальпия образования $NS_{(r)}$ (ΔH , кДж/моль)

| Метод | $\Delta H_{f,0}^\circ$ | Литература, год издания |
|---------------|------------------------|-------------------------|
| Спектроскопия | 281 ± 24 | [967], 1970 |
| Оценка | 267 ± 50 | [27], 1978 |
| Расчет | 351 | [970], 1985 |
| Оценка | 263 ± 50 | [191], 1989 |
| Расчет | 282 ± 13 | [191], 1994 |
| Оценка | 267 ± 105 | [191], 1998 |
| Расчет | 278 ± 2 | [191], 2002 |

Ванг и др. [838] изучили стабильность структур нейтральных, положительных и отрицательных богатых азотом сульфидов $S(N_3)_m$ ($m = 1-4$). Применялось несколько теоретических методов расчета. Приведены рисунки десяти геометрических структур молекул и ионов SN_3 , SN_3^+ , SN_3^{2+} , SN_3^{3+} , а также рисунки шести геометрических структур $S(N_3)_2$, $S(N_3)_2^{2+}$, $S(N_3)_3^+$, $S(N_3)_4$. В таблице 144 приведены общие энергии образования изученных сульфидов.

Таблица 144. Общая энергия образования (кДж/моль) изученных сульфидов азота [838]

| SN_x | SN_3 | SN_3^{2-} | SN_3^{3+} | $S(N_3)_2$ | $S(N_3)_2^{2+}$ | $S(N_3)_3^+$ | $S(N_3)_4$ |
|--------------------------------|--------|-------------|-------------|------------|-----------------|--------------|------------|
| Энергия образования (кДж/моль) | -2345 | -2343 | -2336 | -3030 | -3026 | -3712 | -4402 |

Клапотке и др. [256, 688] с использованием неэмпирических методов исследованы основные состояния молекулярных систем S_2N_2 и S_4^{2+} . Определены структурные веса десяти льюисовых структур, определенных для каждой из двух рассмотренных систем и отличающихся друг от друга распределением шести π -электронов.

Профт и др. [522] методом расчета определили карты плотности и кольцевые токи, и на их основе обсуждены ароматические свойства

неорганических моноциклических систем молекул S_2N_2 , $S_3N_3^-$, $S_4N_3^+$, $S_4N_4^{2+}$, $S_5N_5^+$, S_4^{2+} . Приведены циклические структуры указанных соединений.

Зенг и др. [906, 917] провели квантово-химические расчеты структур изомеров динитрида серы S_2N_2 и исследовали экспериментально с помощью ИК-спектроскопии эти новые изомеры S_2N_2 и реакции их взаимных фотопревращений. Даны рисунки структур шести видов молекул S_2N_2 . Показано, что при фотолизе циклического S_2N_2 в аргонных матрицах образуются два изомера S_2N_2 с открытыми оболочками SNSN, SNNS и димер S_2N_2 с замкнутой оболочкой $(SN)_2$.

Пенотти и др. [1372] расчетным квантово-химическим методом валентных связей исследовали циклические структуры нитридов серы S_2N_2 и $S_4N_4^{2+}$ вблизи их равновесных геометрических структур. Даны рисунки изученных структур.

Система селен-азот

Диаграмма состояния Se-N не построена [62]. В системе найдены молекулы Se_2N_2 , Se_4N_4 , SeN, Se_2N [212, 220, 629, 687, 978, 979, 980].

Испарение Se

Насыщенный пар над $Se_{(т,ж)}$ состоит из молекул $Se_{(г)}$, $Se_{2(г)}$, $Se_{3(г)}$, $Se_{4(г)}$, $Se_{5(г)}$, $Se_{6(г)}$, $Se_{7(г)}$ и $Se_{8(г)}$. Изменение состава паровой фазы в зависимости от температуры приведено в таблице 145. При низких температурах в паре в основном присутствуют $Se_{5(г)}$, $Se_{6(г)}$, $Se_{7(г)}$ и $Se_{8(г)}$ (~96%), при повышенных температурах пар состоит из $Se_{2(г)}$. Парциальные давления парогазовых компонентов над $Se_{(т,ж)}$ приведены также в таблице 145.

Общее давление пара селена при комнатной температуре (298 К) составляет $7 \cdot 10^{-15}$ атм; в точке плавления (494 К) – $1,82 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается около 960 К. Заметно селен начинает испаряться при температуре выше 400 К [1327].

Таблица 145. Давление и состав пара над $Se_{(т,ж)}$ [26]

| Давление селена | Температура, К | | | | | |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 298 | 494 | 800 | 958 | 1000 | 1500 |
| | Давление, атм | | | | | |
| $P_{общ.}$ | $7 \cdot 10^{-15}$ | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $6,58 \cdot 10^{-2}$ | $9,22 \cdot 10^{-1}$ | - | - |
| $P_{(Se_1)}$ | $6 \cdot 10^{-35}$ | $1,26 \cdot 10^{-18}$ | $1,79 \cdot 10^{-9}$ | $4,92 \cdot 10^{-7}$ | $1,37 \cdot 10^{-6}$ | $1,24 \cdot 10^{-3}$ |
| $P_{(Se_2)}$ | $9 \cdot 10^{-17}$ | $3,42 \cdot 10^{-7}$ | $2,62 \cdot 10^{-2}$ | $5,54 \cdot 10^{-1}$ | $7,12 \cdot 10^{-1}$ | $9,7 \cdot 10^{-1}$ |
| $P_{(Se_3)}$ | $9,5 \cdot 10^{-22}$ | $1,18 \cdot 10^{-9}$ | $1,07 \cdot 10^{-3}$ | $4,11 \cdot 10^{-2}$ | $5,43 \cdot 10^{-2}$ | $2,21 \cdot 10^{-2}$ |
| $P_{(Se_4)}$ | $4,3 \cdot 10^{-22}$ | $1,66 \cdot 10^{-9}$ | $1,15 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-2}$ | $5,66 \cdot 10^{-2}$ | $2,31 \cdot 10^{-2}$ |
| $P_{(Se_5)}$ | $7,1 \cdot 10^{-16}$ | $1,86 \cdot 10^{-7}$ | $1,05 \cdot 10^{-2}$ | $1,05 \cdot 10^{-1}$ | $7,45 \cdot 10^{-2}$ | $3,68 \cdot 10^{-5}$ |
| $P_{(Se_6)}$ | $4,68 \cdot 10^{-15}$ | $7,6 \cdot 10^{-6}$ | $1,56 \cdot 10^{-2}$ | $1,21 \cdot 10^{-1}$ | $6,85 \cdot 10^{-2}$ | $2,28 \cdot 10^{-6}$ |
| $P_{(Se_7)}$ | $6,1 \cdot 10^{-16}$ | $3,68 \cdot 10^{-6}$ | $6,6 \cdot 10^{-3}$ | $4,9 \cdot 10^{-2}$ | $2,34 \cdot 10^{-2}$ | $7,63 \cdot 10^{-8}$ |
| $P_{(Se_8)}$ | $8,8 \cdot 10^{-16}$ | $4,71 \cdot 10^{-6}$ | $4,61 \cdot 10^{-3}$ | $2,92 \cdot 10^{-2}$ | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | $2,97 \cdot 10^{-9}$ |

Продолжение таблицы 145

| Форма селена | Температура, К | | | | | |
|-----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 298 | 494 | 800 | 958 | 1000 | 1500 |
| Состав пара, % | | | | | | |
| Se ₁ | - | - | - | - | - | 0,12 |
| Se ₂ | 1,29 | 1,88 | 39,83 | 57,01 | 71,18 | 97,42 |
| Se ₃ | - | 0,01 | 1,62 | 4,67 | 5,43 | 2,22 |
| Se ₄ | - | 0,01 | 1,74 | 5,53 | 5,61 | 0,23 |
| Se ₅ | 10,22 | 10,27 | 16,00 | 11,43 | 7,47 | 0,004 |
| Se ₆ | 67,21 | 41,73 | 23,78 | 13,06 | 6,83 | - |
| Se ₇ | 8,68 | 20,20 | 10,03 | 5,33 | 2,34 | - |
| Se ₈ | 12,60 | 25,90 | 7,00 | 3,17 | 1,14 | - |

Скорость испарения селена при комнатной температуре составляет $407,329 \cdot 10^{-15}$, в точке плавления (494 К) становится равной $82,255 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (960 К) достигает $17,984 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63].

Диссоциация и испарение нитридов в системе селен-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе селен-азот.

Эндрюс и др. [629] измерили инфракрасные спектры бинарных молекул в системе селен-азот, которые образовывались при конденсации продуктов микроволнового разряда через поток аргон-азот-селен. Найденны молекулы SeN, Se₂N и ион Se₂N⁺. Найдено, что молекула SeNSe имеет валентный угол $146 \pm 5^\circ$, а катион SeNSe⁺ имеет линейную структуру.

Келли и др. [687] показали, что соли $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl или Br) реагируют с Se₄N₄ при 370 К в CH₂Cl₂. Это дает возможность получить Se₂N₂. В другой работе Келли и др. [220] показали, что N-бромсульфимид $[\text{Ph}_2\text{S} = \text{NBr}]$ реагирует с рядом источников селена, включая сам элементарный селен, и образует взрывчатый нитрид Se₄N₄. Дана структура Se₄N₄. Келли и др. [212] с целью получения нитридов селена Se₄N₄ и Se₂N₂ изучали реакции взаимодействия соединения $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6(\text{Se}_2\text{N}_2)]$ с [14] ane S₄ и других соединений [978, 979, 980]. Это приводит к образованию Se₄N₄ и Se₂N₂. Даны структуры ряда соединений.

Система теллур-азот

Диаграмма состояния теллур-азот не построена. Сообщается о существовании нитрида Te₃N₄ [62].

Испарение Te

Насыщенный пар над Te_(г,ж) при температурах от комнатой до 1500 К состоит в основном из молекул Te_{2(г)} (свыше 99%); атомов Te_(г) при 1500 К содержится не более 1,8%. Давление пара над Te_(г) при комнатной температуре

(298 К) составляет $7 \cdot 10^{-21}$ атм, в точке плавления (723 К) давление равно $2,32 \cdot 10^{-4}$ атм, а 1 атм достигается при 1262 К. Заметно теллур начинает испаряться при температуре выше 600 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| Т, К | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| P(Te ₂), атм | $8,36 \cdot 10^{-6}$ | $1,68 \cdot 10^{-4}$ | $1,86 \cdot 10^{-3}$ | $1,18 \cdot 10^{-2}$ | $5,81 \cdot 10^{-2}$ | $1,86 \cdot 10^{-1}$ |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Te}_2) = 196,0$ кДж/моль, $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Te}) = 85,2$ кДж/моль [825, 1327]

Скорость испарения теллура при комнатной температуре составляет $287,227 \cdot 10^{-21}$, в точке плавления (723 К) становится равной $61,116 \cdot 10^{-4}$ атм, а в точке кипения (1262 К) достигает $19,939$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения теллура в области температур 700-1100 К выражается уравнением $\lg(W) = -5645/T + 5,72$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе теллур-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе теллур-азот.

Система полоний-азот

При взаимодействии паров полония с рядом химических элементов при достаточно высоких температурах получены полониды щелочных, щелочноземельных, РЗМ, благородных и переходных металлов.

При выдержке W, Mo, Ta, C в парах полония при 970 К в работе [1326] не удалось получить каких-либо химических соединений.

Испарение Po

Температура плавления полония – 527 К, а кипения – 1235 К. Теплота плавления – 59,7 кДж/кг, удельная теплота испарения – 480 кДж/кг, а удельная теплота сублимации – 680 кДж/кг [600]. Давление пара полония приведено ниже [1171, 1326].

| Т, К | 623 | 698 | 773 | 798 | 823 | 848 |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| P(Po), атм | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $9,2 \cdot 10^{-3}$ |

Брукс [1171] методом точек кипения измерил давление пара полония для температур 711 К и 1018 К. Оно составило $3,95 \cdot 10^{-4}$ и $1,19 \cdot 10^{-1}$ атм. Для области температур 711-1018 К приводится температурная зависимость давления пара полония в виде уравнения $\lg P(\text{атм}) = -5378/T + 4,36$. Точка кипения полония $T_{\text{кип}}(\text{Po}) = 1235$ К, а теплота испарения $\Delta H_{v,T}^{\circ} = 102,8$ кДж/моль.

Диссоциация и испарение нитридов в системе полоний-азот

Нам не известны экспериментальные работы по термодинамике испарения нитридов в системе полоний-азот.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов кислорода, серы, селена, теллура, полония

Азот с элементами O, S, Se, Te, Po в газообразном состоянии образуют следующие соединения:

1. В системе азот-кислород в газообразном состоянии установлено существование NO, NO₂, N₂O, N₂O_n (n = 1-5).

2. В системе азот-сера в газообразном состоянии установлено существование SN, S₄N₂, S_nN_n (n = 2, 3, 4).

3. В системе азот-селен в твердом состоянии найдены молекулы SeN, Se₂N, Se_nN_n (n = 2, 4).

4. В системе азот-теллур в твердом состоянии найдено соединения Te₃N₄.

5. В системе азот-полоний пока нитридов полония не найдено.

6. С Se, Te, Po азот не образует газообразных нитридов.

Глава 8. Давление и состав пара над нитридами водорода, фтора, хлора, брома, йода, астата, а также над системами элементов гелия, неона, аргона, криптона, ксенона, радона с азотом

Система водород-азот

В системе водород-азот образуются газообразные химические соединения: NH , NH_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , N_4H_4 , HN_3 , HN_5 . Кроме того, образуются аналоги по составу N_2H_2 : транс- N_2H_2 , цис- N_2H_2 и 1,1- N_2H_2 [27, 781, 1019, 1021, 1023, 1024, 1035, 1245, 1254].

Испарение H_2

Температура плавления водорода (H_2) равна 13,8 К (-259,2 °С), а кипения – 20,7 К (-252,3 °С) [591, 960]. Критическая температура 33,2 К (-239,8 °С) при давлении 12,9 атм. Давление пара твердого водорода при 9,6 К равно $1,29 \cdot 10^{-3}$ атм, жидкого водорода при 16,9 К равно $1,24 \cdot 10^{-1}$ атм [960]. $\Delta H_{\text{пл}}(\text{H}_2) = -58,0$ кДж/кг, $\Delta H_{\text{в,т}}(\text{H}_2) = 450$ кДж/кг при температуре кипения. Температура плавления дейтерия (D_2) – 18,5 К (-254,5 °С), температура кипения – 23,1 К (-249,9 °С). Экспериментальные результаты по давлению пара водорода, дейтерия, трития приведены в таблице 146.

Таблица 146. Давление пара водорода, дейтерия, трития (Р, атм)

| Водород (H_2) | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---------------|-------|--------------------------------|--------|---------------|--------|
| [1013] (1940) | | [1016] (1964) | | [1015] (1967) | | [1014] (1969) | |
| Т, К | Р | Т, К | Р | Т, К | Р | Т, К | Р |
| 13,94 | 0,071 | 21,61 | 1,45 | 13,93 | 0,0749 | 21,72 | 1,51 |
| 14,35 | 0,089 | 22,24 | 1,72 | 14,55 | 0,105 | 22,19 | 1,70 |
| 15,74 | 0,187 | 23,54 | 2,36 | 15,98 | 0,211 | 22,69 | 1,93 |
| 16,95 | 0,307 | 24,93 | 3,22 | 16,75 | 0,294 | 23,25 | 2,21 |
| 18,01 | 0,461 | 26,33 | 4,28 | 17,53 | 0,400 | [608] (1976) | |
| 18,96 | 0,644 | 27,48 | 5,34 | 18,96 | 0,666 | 13,95 | 0,071 |
| 19,66 | 0,807 | 28,46 | 6,37 | 19,61 | 0,819 | 15,04 | 0,127 |
| 20,41 | 0,931 | 29,77 | 7,93 | 20,25 | 0,995 | 18,69 | 0,582 |
| 20,50 | 1,032 | 30,14 | 8,45 | 21,51 | 1,42 | 26,44 | 4,208 |
| | | 31,72 | 10,76 | 22,55 | 1,86 | 31,72 | 10,412 |
| | | 32,28 | 11,68 | 23,54 | 2,36 | 33,24 | 12,797 |
| Дейтерий (D_2) [1005] | | | | Тритий (T_2) [1005] | | | |
| Т, К | Р | Т, К | Р | Т, К | Р | Т, К | Р |
| 20 | 0,214 | 30 | 3,83 | 22 | 0,380 | 32 | 5,00 |
| 22 | 0,473 | 34 | 7,86 | 24 | 0,761 | 35 | 8,24 |
| 24 | 0,914 | 38 | 14,07 | 27 | 1,75 | 37 | 11,09 |
| 27 | 2,02 | 39 | 16,09 | 30 | 3,45 | 39 | 14,62 |

Система фтор-азот

Фтор и азот образуют ряд газообразных соединений: NF , NF_2 , NF_3 , N_2F_2 , цис- N_2F_2 , транс- N_2F_2 , транс- N_2F_4 , гош- N_2F_4 [27]. В таблице 147 приведены энтальпии образования и атомизации фторидов азота [27].

Таблица 147. Термодинамические свойства фторидов азота (ΔH , кДж/моль)[27]

| Энтальпия | NF | NF_2 | NF_3 | N_2F_2 | N_2F_4 |
|-------------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|---------------|
| $\Delta H_{f,0}^\circ$ | 258 ± 15 | 37 ± 5 | -132 ± 1 | 67 ± 10 | -22 ± 10 |
| $\Delta H_{at,0}^\circ$ | 290 ± 15 | 588 ± 5 | 829 ± 2 | 1029 ± 10 | 1264 ± 10 |

Испарение F_2

Стандартное состояние фтора – $F_{2(r)}$. Температура плавления $F_{2(r)}$ – 53,4 К (-219,6 °С), кипения – 84,87 К (-188,13 °С). Критическая температура составляет 144 К (-129 °С) при давлении 55,7 атм [960]. В таблице 148 приведены экспериментальные результаты по давлению пара твердого и жидкого фтора. Температурная зависимость давления пара твердого фтора выражается уравнением $\lg P(F_2, \text{атм}) = -430,06/T + 5,35$. Для теплоты сублимации твердого фтора получено $\Delta H_{s,r}^\circ = 8,23$ кДж. Температурная зависимость давления пара жидкого фтора описывается уравнением $\lg P(F_2, \text{атм}) = -442,72/T + 6,31$. Для теплоты испарения жидкого фтора получено $\Delta H_{v,r}^\circ = 6,61$ кДж. Теплота плавления фтора составляет 1,63 кДж.

Таблица 148. Давление пара фтора (P, атм)

| [1007] | | [1006] | | [960] | |
|--------|-------------------|--------|-------------------|-------|-------|
| T, К | P·10 ² | T, К | P·10 ² | T, К | P |
| 51,85 | 0,01 | 53,54 | 0,22 | 95 | 2,5 |
| 52,55 | 0,21 | 66,03 | 5,13 | 110 | 9,61 |
| 53,90 | 0,23 | 77,22 | 34,0 | 120 | 15,9 |
| 54,50 | 0,28 | 85,02 | 92,0 | 130 | 26,76 |
| 55,15 | 0,35 | | | 140 | 42,76 |
| 65,00 | 4,67 | | | | |
| 72,85 | 18,9 | | | | |
| 77,51 | 38,1 | | | | |
| 84,52 | 93,8 | | | | |
| 86,21 | 111 | | | | |

Система хлор-азот

В системе хлор-азот образуются газообразные соединения NCl , NCl_2 , NCl_3 [26].

Испарение Cl_2

Температура плавления хлора $T_{пл} = 172,00$ К (-101,00 °С), при которой давление составляет $1,3 \cdot 10^{-2}$ атм. Температура кипения хлора $T_{кип} = 238,90$ К

(-34,10 °С). Критическая температура составляет $T_{кр} = 417,10 \text{ К}$ (144,10 °С), при которой давление $P(\text{Cl}_2)_{кр} = 76,1 \text{ атм}$. Давление пара жидкого хлора по данным работ [1008, 960] приведено в таблице 149. Теплота испарения хлора составляет 20,3 кДж/моль.

Таблица 149. Давление пара жидкого хлора (P, атм)

| [1008] | | [960] | |
|--------|-----------------------------|-------|-----------------------------|
| T, К | $P(\text{Cl}_2) \cdot 10^2$ | T, К | $P(\text{Cl}_2) \cdot 10^2$ |
| 172,12 | 1,37 | 189 | 3,48 |
| 185,46 | 4,28 | 216,3 | 32,24 |
| 195,51 | 8,99 | 260,7 | 233,2 |
| 205,24 | 17,04 | 283 | 484,9 |
| 215,18 | 30,59 | 316,3 | 1180,6 |
| 225,11 | 51,84 | 349,6 | 2419,0 |
| 240,05 | 104,45 | 394,1 | 5273,1 |

Система бром-азот

В системе бром-азот образуется газообразный нитрид BrN с энергией атомизации 280 кДж/моль [26].

Испарение Br

Температура плавления брома $T_{пл} = 265,7 \text{ К}$ (-7,3 °С), при которой давление составляет $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$. Температура кипения брома $T_{кип} = 331,78 \text{ К}$ (58,78 °С). Критическая температура составляет $T_{кр} = 575,1 \text{ К}$ (302,1 °С) [960]. Удельная теплота плавления Br_2 равна $\Delta H_{пл} = 67,57 \text{ кДж/кг}$; удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 187,568 \text{ кДж/кг}$ [960]. Давление пара твердого и жидкого брома по данным работ [960, 1009] приведено в таблице 150.

Таблица 150. Давление пара твердого и жидкого брома (P, атм)

| Твердый бром [960] | | Жидкий бром [1009] | | | |
|--------------------|-----------------------|--------------------|------|------|------|
| T, К | P | T, К | P | T, К | P |
| 131 | $1,28 \cdot 10^{-12}$ | 297 | 0,27 | 342 | 1,43 |
| 142 | $1,29 \cdot 10^{-10}$ | 299 | 0,29 | 346 | 1,63 |
| 155 | $1,28 \cdot 10^{-8}$ | 305 | 0,37 | 351 | 1,89 |
| 174 | $1,28 \cdot 10^{-6}$ | 314 | 0,57 | 357 | 2,26 |
| 202 | $1,28 \cdot 10^{-4}$ | 320 | 0,72 | 365 | 2,8 |
| 247 | $1,28 \cdot 10^{-2}$ | 326 | 0,87 | 372 | 3,32 |
| 265,7 | $5,8 \cdot 10^{-2}$ | 331 | 1,03 | 379 | 3,89 |
| | | 335 | 1,17 | 383 | 4,3 |
| | | 338 | 1,28 | 388 | 4,82 |

Ито и др. [733] методом масс-спектрометрии исследовали процесс диссоциативной ионизации молекулы BrCN при энергии электронов $23,3 \pm 1,0 \text{ э.в}$. Это позволило выявить распределение атомов N в аморфных пленках нитрида углерода.

Система йод-азот

В системе йод-азот образуется газообразный нитрид IN с энергией атомизации 1606 кДж/моль [26].

Испарение I_2

Температура плавления йода $T_{\text{пл}} = 386,6 \text{ К}$ ($113,6 \text{ }^\circ\text{C}$). Испаряется йод в виде $\text{I}_{2(\text{г})}$ с температурой кипения $T_{\text{кип}} = 456 \text{ К}$ ($183 \text{ }^\circ\text{C}$), а критическая температура составляет 1099 К ($826 \text{ }^\circ\text{C}$) при давлении его пара $113,7 \text{ атм}$ [960]. В таблице 151 приведены экспериментальные результаты по давлению пара йода [1010, 1011, 1012, 960]. Удельная теплота при 387 К $\Delta H_{\text{s,т}} = 238,5 \text{ кДж/кг}$, а в стандартных условиях $\Delta H_{\text{s,298}} = 246 \text{ кДж/кг}$.

Таблица 151. Давление пара твердого и жидкого йода [1010, 1011, 1012, 960]

| Т, К | Р, атм | Т, К | Р, атм |
|------|-----------------------|------|----------------------|
| 161 | $1,32 \cdot 10^{-13}$ | 298 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ |
| 169 | $1,32 \cdot 10^{-12}$ | 312 | $1,32 \cdot 10^{-3}$ |
| 178 | $1,32 \cdot 10^{-11}$ | 323 | $2,76 \cdot 10^{-3}$ |
| 188 | $1,32 \cdot 10^{-10}$ | 343 | $1,1 \cdot 10^{-2}$ |
| 199 | $1,32 \cdot 10^{-9}$ | 352 | $1,9 \cdot 10^{-2}$ |
| 212 | $1,32 \cdot 10^{-8}$ | 359 | $2,8 \cdot 10^{-2}$ |
| 226 | $1,32 \cdot 10^{-7}$ | 370 | $4,9 \cdot 10^{-2}$ |
| 242 | $1,32 \cdot 10^{-6}$ | 378 | $7,9 \cdot 10^{-2}$ |
| 262 | $1,35 \cdot 10^{-5}$ | 386 | $1,2 \cdot 10^{-1}$ |
| 285 | $1,52 \cdot 10^{-4}$ | 456 | 1 |

Система астат-азот

Нам не известны работы по исследованию системы At-N и по испарению нитридов в этой системе.

Испарение At

Астат-радиоактивный элемент при стандартных условиях (298 К) – это черно-синие кристаллы. Температура плавления астата $T_{\text{пл}} = 573 \text{ К}$ ($300 \text{ }^\circ\text{C}$), где давление пара равно $0,48 \text{ атм}$, температура кипения $T_{\text{кип}} = 607 \text{ К}$ ($334 \text{ }^\circ\text{C}$). Давление пара твердого астата приведено ниже.

| Т, К | 238 | 263 | 296 | 338 | 396 | 479 |
|--------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Р, атм | $1,3 \cdot 10^{-12}$ | $1,3 \cdot 10^{-10}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ |

Энергия диссоциации молекул $\text{At}_{2(\text{г})}$ $D_{298}^{\circ}(\text{At}_2) = 109 \text{ кДж/моль}$. Удельная теплота плавления астата $\Delta H_{298, \text{пл}}^{\circ} = 113,642 \text{ кДж/кг}$, а теплота сублимации астата $\Delta H_{\text{s,298}} = 430,62 \text{ кДж/кг}$ [960].

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов водорода, фтора, хлора, брома, йода, астата

Соединения азота с водородом, а также азота с элементами F, Cl, Br, I в газообразном состоянии образуют между собой ряд газообразных соединений: 1) водород с азотом образует ряд газообразных химических соединений: NH, NH₂, NH₃, N₂H₂, N₂H₄, HN₃; 2) в системе азот-фтор в газообразном состоянии образуются NF_n (где n = 1-3), N₂F₂; 3) в системе азот-хлор в газообразном состоянии найдены NCl_n (где n = 1-3); 4) в системе азот-бром в газообразном состоянии найдены NBr_n; 5) в системе азот-йод в газообразном состоянии найдены NI.

Испарение систем элементов гелия, неона, аргона, криптона, ксенона, радона с азотом

Система гелий-азот

Хайт и др. [649, 678] с использованием квантово-механических расчетов показали на возможность существования иона HeN²⁺. Сделан вывод о том, что существование иона HeN²⁺ может быть зарегистрировано спектральным методом. Обсуждена возможность получения дикатиона нитрида гелия путем прямой ионизации HeN⁺.

Хорни и др. [802] провели теоретическое изучение дикатиона HeN₂²⁺. Оценен энергетический барьер для переходного состояния реакции HeN₂²⁺ → N⁺...NHe⁺ → N⁺ + NHe⁺, равный 279 кДж/моль.

Испарение Ne

Температура плавления гелия (He) T_{пл}(He) = 1,15 К (-271,85 °С), а кипения T_{кип}(He) = 4,215 К (-268,7 °С) [1013, 960]. Давление пара изотопов гелия 3 и 4 приведены в таблице 152.

Таблица 152. Давление пара гелия (P, атм) [1017, 1018]

| Т,К | 1 | 2 | 3 | 4,215 (T _{кип}) | 4,22(T _{кр}) |
|---------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| P(⁴ He) | 1,6·10 ⁻⁴ | 3,2·10 ⁻³ | 2,43·10 ⁻¹ | 1,013 | 2,27 |
| Т,К | 1 | 2 | 3,195 (T _{кип}) | 3,3 | 3,324 |
| P(³ He) | 1,18·10 ⁻² | 2,2·10 ⁻¹ | 1,01 | 1,14 | 1,16 |

Система неон-азот

Испарение Ne

Температура плавления неона равна 24,48 К (-248,52 °С) при давлении 4,34·10⁻¹ атм; кипения – 27,07 К (-245,93 °С) при давлении

1,013 атм; критическая температура равна 44,4 К (-228,6 °С) при давлении 26,53 атм [1017]. $\Delta H_{s,0}(\text{Ne}_{(г)}) = 92,9$ кДж/кг; $\Delta H_{пл}(\text{Ne}_{(г)}) = 16,6$ кДж/кг; $\Delta H_{в,г}(\text{Ne}_{(ж)}) = 85,9$ кДж/кг [960].

Соединения неона с азотом

Нам не известны работы по исследованию соединений неона с азотом.

Система аргон-азот

Испарение Ar

Температура плавления аргона равна 87,3 К (-189,3 °С) при давлении $6,88 \cdot 10^{-1}$ атм; кипения равна 87,293 К (-185,707 °С) при давлении 1,013 атм; критическая температура равна 150,85 К (-122,15 °С) при давлении 48,98 атм [1017]. $\Delta H_{пл}(\text{Ar}) = 29,48$ кДж/кг; $\Delta H_{в,г}(\text{Ar}) = 163,5$ кДж/кг [960].

Соединения аргона с азотом

Нам не известны работы по исследованию соединений аргона с азотом.

Система криптон-азот

Испарение Kr

Температура плавления криптона равна 116,55 К (-156,45 °С) при давлении $7,32 \cdot 10^{-1}$ атм; кипения – 119,8 К (-153,2 °С) при давлении 1,013 атм; критическая температура равна 209,35 К (-63,65 °С), при давлении 54,96 атм [1017]. $\Delta H_{s,0}(\text{Kr}_{(г)}) = 133,3$ кДж/кг; $\Delta H_{пл}(\text{Kr}) = 19,535$ кДж/кг; $\Delta H_{в,г}(\text{Kr}) = 107,9$ кДж/кг [960].

Соединения криптона с азотом

Нам не известны работы по исследованию соединений криптона с азотом.

Система ксенон-азот

Испарение Xe

Температура плавления ксенона равна 161,35 К (-111,65 °С) при давлении $8,16 \cdot 10^{-1}$ атм; кипения – 165,04 К (-107,96 °С), при давлении 1,013 атм; критическая температура составляет 289,7 К (16,7 °С) при давлении 58,26 атм [1017]. $\Delta H_{s,0}(\text{Xe}) = 122,5$ кДж/кг; $\Delta H_{пл}(\text{Xe}) = 17,5$ кДж/кг; $\Delta H_{в,г}(\text{Xe}) = 96,6$ кДж/кг [960].

Соединения ксенона с азотом

Нам не известны работы по исследованию соединений ксенона с азотом.

Система радон-азот

Испарение Rn

Температура плавления радона равна 202 К (-71 °С) при давлении $7 \cdot 10^{-1}$ атм; кипения – 211 К (-62 °С) при давлении 1,013 атм; критическая температура составляет 377,5 К (104,5 °С) при давлении 62 атм [1017]. $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Rn}) = 14,7$ кДж/кг; $\Delta H_{\text{в.т}}(\text{Rn}) = 73,9$ кДж/кг [960].

Соединения радона с азотом

Нам не известны работы по исследованию соединений радона с азотом.

Джасекхаран и др. [771] провели теоретическое изучение геометрической структуры и устойчивости катионов гидридов инертных газов: HRgN_2^+ (Rg = He, Ar, Kr, Xe). Применяя метод теории связанных кластеров, получили энергии диссоциации HRgN_2^+ на $\text{HN}_2^+ + \text{Rg}$ в виде: для HHeN_2^+ (-288,4 кДж/моль), для HArN_2^+ (-98,3 кДж/моль), для HKrN_2^+ (-21,5 кДж/моль), для HXeN_2^+ (-41,4 кДж/моль). Показано, что исследованные катионы гидридов следует представлять как системы HRg^+N_2 .

Глава 9. Давление и состав пара над нитридами меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути

Система медь-азот

Диаграмма состояния Cu-N не построена [62]. Азот не растворяется ни в твердой, ни в жидкой меди до температур 1670 К. Нитриды меди Cu_3N и CuN_3 получены взаимодействием аммиака с оксидами меди [62]. Применялись и другие методы получения Cu_3N и изучения их структуры [900, 909, 986, 987, 991-997, 1073, 1221, 1348, 1356, 1373]. Энтальпия образования нитридов меди составила [162, 168]: $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CuN}_{3(\text{т})}) = 266$ кДж/моль и $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Cu}_3\text{N}_{(\text{т})}) = -74,5$ кДж/моль.

Испарение Cu

Пар над $\text{Cu}_{(\text{т.ж})}$ состоит в основном из $\text{Cu}_{(\text{г})}$. Давление пара меди при комнатной температуре (298 К) составляет $8,8 \cdot 10^{-53}$ атм, в точке плавления (1358 К) давление составляет $5,98 \cdot 10^{-7}$ атм, а 1 атм достигается при 2836 К. Заметно медь начинает испаряться при температурах выше 1300 К. Ее давление пара, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| | | | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Т, К | 1278 | 1382 | 1509 | 1661 | 1850 | 2090 | 2404 |
| P(Cu), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Cu}_{(\text{г})}) = 336,1$ кДж/моль [825, 266].

Скорость испарения меди при комнатной температуре составляет $180,183 \cdot 10^{-53}$, в точке плавления (1358 К) становится равной $57,358 \cdot 10^{-7}$ атм, а в точке кипения (2836 К) достигает $6,637$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения меди в области температур 1300-2400 К выражается уравнением $\lg(W) = -16000/T + 6,52$.

Диссоциация и испарения нитридов в системе медь-азот

Воробьев и др. [201] с использованием методов масс-спектрометрии и Кнудсена исследовали испарение нитрида меди (Cu_3N). При испарении нитрида меди с поверхности в масс-спектрометре, начиная с 600 К, обнаружен только молекулярный азот. Методом рентгеноструктурного анализа подтверждено, что нитрид меди Cu_3N при испарении диссоциирует по реакции



Давление диссоциации Cu_3N определяли в [201] эффузионным методом Кнудсена в интервале 630-710 К. Получена зависимость равновесного

давления азота от температуры в виде (см. рис. 15) $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -6798/T + 6,17$. Из этого уравнения получили энтальпию и энтропию образования Cu_3N : $\Delta H_{f,673}^\circ(\text{Cu}_3\text{N}_{(т)}) = -66,88 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{f,673}^\circ(\text{Cu}_3\text{N}_{(т)}) = -14 \pm 2 \text{ э.е.}$

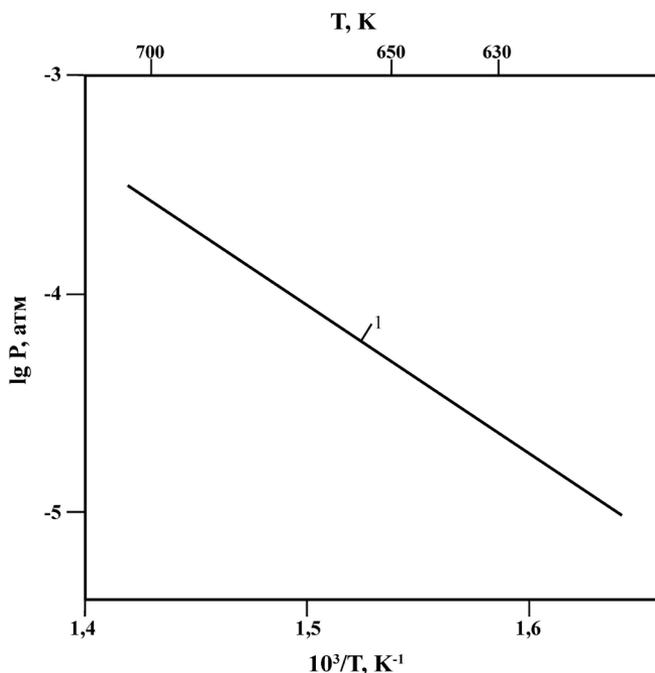


Рис. 15. Температурная зависимость давления пара азота при диссоциации нитрида меди: 1. P (N₂) над Cu₃N [201].

В работах [197, 1310] с использованием различных методов расчета исследовали структурную стабильность, электронные и физические свойства CuN. Определена наиболее стабильная структура CuN. Из анализа электронных свойств показано, что CuN имеет металлическую природу, а химическая связь является ковалентной вследствие гибридизации состояния азота и меди.

Ван и др. [230, 401], используя метод радиочастотного магнетронного распыления при различных скоростях потока азота на стеклянных подложках, получили тонкие пленки нитрида Cu₃N. Пленки состоят из плотно упакованных частиц со средним размером 200 нм. Изучалась термическая стабильность пленок отжигом в вакууме при различных температурах. В результате вакуумного отжига Cu₃N при 470 К полностью разлагается на Cu и N₂.

Ильясов и др. [900, 909, 987] предложили новый метод получения наночастиц Cu₃N без высоких давлений и температур. Метод основан нагреванием комплексных солей меди, динитромочевины и нитромочевины с амиаком (в качестве лиганда) в апротонном растворителе. Предложен механизм образования Cu₃N.

Система серебро-азот

В системе серебро-азот химическим путем синтезированы нитриды Ag_3N и AgN_3 [58, 62]. Соединение AgN_3 плавится при 520 К и взрывается при нагреве выше 570 К или при тряске. Нитрид Ag_3N устойчив при комнатной температуре 300 К и медленно разлагается при нагреве [58, 62].

Испарение Ag

Пар над $\text{Ag}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{Ag}_{(г)}$. Давление пара серебра при комнатной температуре (298 К) составляет $1,1 \cdot 10^{-43}$ атм, а в точке плавления (1234 К) – $3,73 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 2436 К. Заметно серебро начинает испаряться при температурах выше 1100 К. Его давление пара, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| Т, К | 1088 | 1177 | 1283 | 1414 | 1577 | 1783 | 2056 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Ag), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Ag}_{(г)}) = 283,36$ кДж/моль [825].

Скорость испарения серебра при комнатной температуре составляет $29,344 \cdot 10^{-43}$, в точке плавления (1234 К) становится равной $48,898 \cdot 10^{-6}$ атм, а в точке кипения (2436 К) достигает $9,330$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения серебра в области температур 1100–2050 К выражается уравнением $\lg(W) = -13660/T + 6,699$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе серебро-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе серебро-азот.

Нитрид Ag_3N диссоциирует в вакууме при температуре несколько выше комнатной, а нитрид AgN_3 при 573 К разлагается со взрывом. Растворимость азота в серебре до 1573 К не установлена. Эти данные не позволяют оценить термодинамические характеристики нитридов серебра. Можно утверждать лишь одно, что положительный тепловой эффект образования нитрида серебра Ag_3N больше, чем для нитрида меди Cu_3N , и связи Ag-N в растворе серебра меньше, чем в меди (< 320 кДж/моль) [116].

Энтальпия образования нитридов серебра составила [168]: $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{AgN}_{3(г)}) = 295$ кДж/моль; $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Ag}_3\text{N}) = 269$ кДж/моль.

Каноун и др. [197], применяя различные методы расчета, исследовали структурную стабильность, электронные и физические свойства AgN . Определена наиболее стабильная структура AgN . Из анализа электронных свойств показано, что AgN имеет металлическую природу, а химическая связь является ковалентной вследствие гибридизации состояния азота и серебра.

Зханг и др. [1113] методами расчета оценили стабильность нитрида серебра (AgN_2) при высоких давлениях.

Шмидт и др. [402], используя метод порошковой дифракции рентгеновских лучей, определили кристаллическую структуру азида серебра (AgN_3) в его высокотемпературной модификации. Показано, что структура AgN_3 является моноклинной и состоит из двумерных слоев, содержащих Ag и N, в которых атомы серебра координированы четырьмя атомами азота. Даны рисунки структуры AgN_3 .

Система золото-азот

Диаграмма состояния Au-N не построена. Азот не растворяется ни в жидком, ни в твердом золоте вплоть до 1670 К. Сообщается о двух нитридах AuN_3 и Au_3N [62, 988]. Соединение AuN_3 образуется при взаимодействии азида Na или K с хлоридом золота. При взаимодействии NH_3 с AuO получается Au_3N_2 [58].

Испарение Au

Пар над Au_(т.ж) состоит в основном из Au_(г). Давление пара золота при комнатной температуре (298 К) составляет $2,7 \cdot 10^{-58}$ атм, в точке плавления (1336,15 К) – $2,15 \cdot 10^{-8}$ атм, а 1 атм достигается при 3130 К. Заметно золото начинает испаряться при температурах выше 1400 К. Его давление пара, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| Т, К | 1405 | 1523 | 1664 | 1834 | 2043 | 2309 | 2656 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Au), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Au}_{(г)}) = 367,67$ кДж/моль [825].

Скорость испарения золота при комнатной температуре (298 К) составляет $97,330 \cdot 10^{-58}$, в точке плавления (1336,15 К) становится равной $36,431 \cdot 10^{-8}$ атм, а в точке кипения (3130 К) достигает $11,123$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения золота в области температур 1400-2600 К выражается уравнением $\lg(W) = -17559/T + 6,72$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе золото-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе золото-азот.

Каноун и др. [197] с использованием различных методов расчета исследовали структурную стабильность, электронные и физические свойства AuN. Определена наиболее стабильная структура AuN. Из анализа электронных свойств показано, что AuN имеет металлическую природу, а химическая связь является ковалентной вследствие гибридизации состояния азота и золота.

Кришнамурти [215, 394] использовали метод облучения золота ионами азота с энергией 500 еВ, а также метод фотоэмиссионной спектроскопии

для изучения возможных кристаллических структур нитрида азота Au_3N , что дало им возможность изучить диссоциацию нитрида золота, вызванную рентгеновским облучением.

Зханг и др. [1113] из первых принципов рассчитали стабильность нитрида золота (AuN_2) до давления 10^5 атм.

Зхао и Ву [1139] расчетными методами оценили энтальпию образования нитрида золота (AuN) равную 306 кДж/моль.

Система цинк-азот

Диаграмма состояния Zn-N не построена [62]. В системе цинк-азот образуется нитрид Zn_3N_2 , который при 620 К в вакууме или при 1070 К и атмосферном давлении разлагается на составные элементы [62]. Энтальпия образования нитридов цинка составила [168]: $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(\text{Zn}_3\text{N}_{2(\text{r})}) = -25$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(\text{Zn}(\text{N}_3)_{2(\text{r})}) = 217$ кДж/моль.

Испарение Zn

Пар над $\text{Zn}_{(\text{т.ж})}$ состоит в основном из $\text{Zn}_{(\text{г})}$. Давление пара цинка при комнатной температуре (298 К) составляет $2,4 \cdot 10^{-17}$ атм, в точке плавления (692 К) – $2,04 \cdot 10^{-4}$ атм, а 1 атм достигается при 1180 К. Заметно цинк начинает испаряться при температурах выше 500 К. Его давление пара, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| Т, К | 516 | 559 | 610 | 670 | 749 | 852 | 988 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Zn), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{\text{s},0}^\circ(\text{Zn}_{(\text{г})}) = 129,75$ кДж/моль [825].

Скорость испарения цинка при комнатной температуре (298 К) составляет $49,845 \cdot 10^{-17}$, в точке плавления (692 К) становится равной $27,803 \cdot 10^{-4}$ атм, а в точке кипения (1180 К) достигает $10,437$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения цинка в области температур 500-1000 К выражается уравнением $\lg(W) = -6400/T + 6,599$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе цинк-азот

По экспериментальным данным соединение Zn_3N_2 в вакууме стабильно до 623 К, на воздухе – до 773 К и в азоте – до 823 К [116, 202]. Растворимость азота в цинке мала, и при 721 К в атмосфере азота составляет $\sim 1 \cdot 10^{-5\%}$ (ат.).

Суходский и др. [203] расчетным методом в области температур 620-1120 К для давления диссоциации $\text{Zn}_3\text{N}_{2(\text{г})}$ получили следующие величины (Т, К; Р, атм): 623 ($1,1 \cdot 10^{-1}$); 723 (2,1); 823 ($2 \cdot 10^1$); 923 ($1,2 \cdot 10^2$); 1023 ($5,3 \cdot 10^2$); 1123 ($1,8 \cdot 10^3$) (рис. 16).

По расчетным данным Куликова [26], давление азота Р (атм) при диссоциации Zn_3N_2 описывается уравнениями (рис. 16): для температур

298-692 К – $\lg P(N_2) = -1158/T + 1,14$, для температур 692-823 К – $\lg P(N_2) = -2312/T + 2,81$.

Партин и др. [681] методом порошковой нейтронографии уточнили кристаллическую структуру Zn_3N_2 , которая имеет тип антибиксбиита. Уточнены длины химических связей и параметры валентных связей для Zn_3N_2 .

Джун и др. [455] реактивным ВЧ-магнетронным распылением цинка в атмосфере смеси $Ar-N_2$ получили пленки нитрида цинка Zn_3N_2 .

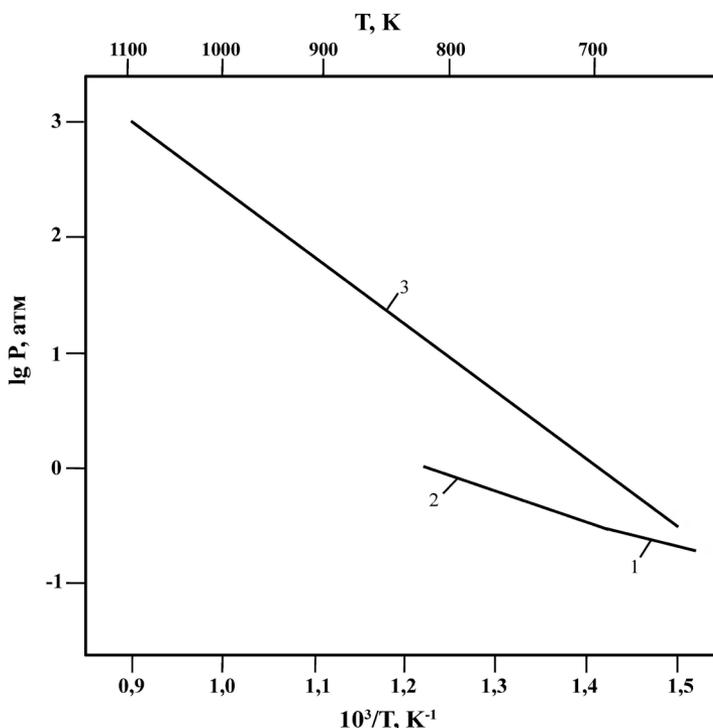


Рис. 16. Температурная зависимость давления пара азота при диссоциации нитрида цинка:

1. $P(N_2)$ над Zn_3N_2 [26];
2. $P(N_2)$ над Zn_3N_2 [26];
3. $P(N_2)$ над Zn_3N_2 [203].

Хинг и др. [487] с помощью ряда физических методов изучали строго-кристаллические тонкие пленки Zn_3N_2 , полученные ВЧ-магнетронным распылением на кварцевых подложках. Температура подложки в процессе роста сильно влияет на кристаллическое качество тонких пленок. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены состояния химических связей в $Zn-N$ пленках.

Ванг и др. [758] с использованием ряда методов рассчитали структурные, электронные и термодинамические свойства кубического нитрида цинка Zn_3N_2 под высоким давлением до 80 ГПа. Показано увеличение ковалентного характера связи в Zn_3N_2 при повышении давления.

Система кадмий-азот

Диаграмма состояния Cd-N не построена. В системе кадмий-азот образуются соединения Cd_3N_2 и $Cd(N_3)_2$ [26, 58, 62]. Соединение Cd_3N_2 распадается при 590 К. Распад азида $Cd(N_3)_2$ имеет характер взрыва [58].

Испарение Cd

Пар над $Cd_{(т,ж)}$ состоит в основном из $Cd_{(г)}$. Давление пара кадмия при комнатной температуре (298 К) составляет $2,9 \cdot 10^{-14}$ атм, в точке плавления (594 К) давление равно $1,44 \cdot 10^{-4}$ атм, а 1 атм достигается при 1040 К. Заметно кадмий начинает испаряться при температурах выше 500 К. Его давление пара, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| Т, К | 448 | 486 | 530 | 583 | 655 | 746 | 868 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Cd), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Cd_{(г)}) = 111,73$ кДж/моль [825].

Скорость испарения кадмия при комнатной температуре составляет $78,971 \cdot 10^{-14}$, в точке плавления (594 К) становится равной $27,775 \cdot 10^{-4}$ атм, а в точке кипения (1040 К) достигает $14,577$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения кадмия в области температур 450-850 К выражается уравнением $\lg(W) = -5487/T + 6,59$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе кадмий-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения и диссоциации нитридов кадмия.

Соединение $Cd(N_3)_2$, получаемое химическим способом, разлагается со взрывом. Растворимость азота в кадмии не обнаружена до 673 К. Cd_3N_2 диссоциирует при нагреве около температуры плавления кадмия 593 К ($T_{пл}(Cd) = 594,18$ К). Давление насыщенного пара кадмия при этой температуре существенно меньше 1 атм, так как температура кипения кадмия – 1040 К [26, 116]. Энтальпия образования Cd_3N_2 составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ}(Cd_3N_{2(г)}) = 161,35 \pm 5$ кДж/моль.

Система ртуть-азот

Диаграмма состояния Hg-N не построена [62]. В системе ртуть-азот образуются соединения Hg_3N_2 , Hg_3N , $Hg(N_3)_2$, HgN_3 , полученные химическими методами [26, 58, 62]. Все соединения ртути с азотом малоустойчивы, и термодинамические константы для них отсутствуют. Отсутствуют также данные о растворимости азота в ртути.

Испарение Hg

Пар над $\text{Hg}_{(ж)}$ состоит в основном из $\text{Hg}_{(г)}$. Давление пара ртути при комнатной температуре (298 К) составляет $2,58 \cdot 10^{-6}$ атм, в точке плавления (234 К) – $5,0 \cdot 10^{-9}$ атм, а 1 атм достигается при 630 К. Заметно ртуть начинает испаряться при температурах выше 260 К. Ее давление пара, теплота испарения и скорость испарения представлены ниже.

| Т, К | 264 | 287 | 315 | 350 | 393 | 449 | 524 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Cd), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Hg}_{(г)}) = 60,28$ кДж/моль [825].

Скорость испарения ртути при комнатной температуре составляет $93,856 \cdot 10^{-6}$, в точке плавления (234 К) становится равной $205,264 \cdot 10^{-9}$ атм, а в точке кипения (630 К) достигает $25,020$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения ртути в области температур 255-550 К выражается уравнением $\lg(W) = -3129/T + 6,44$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе ртуть-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения и диссоциации нитридов ртути. Энтальпия образования $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ составляет [168] $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2) = 596$ кДж/моль.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути

Нам не известны экспериментальные работы по термодинамике испарения и диссоциации нитридов в системах Cu-N, Ag-N, Au-N, Zn-N, Cd-N, Hg-N, за исключением работы [201] при исследовании диссоциации Cu_3N . В паре найдены Cu, CuN^{\cdot} , CuN_2^{\cdot} , CuN_3^{\cdot} , CuN_{10}^{\cdot} .

Глава 10. Давление и состав пара над нитридами титана, циркония, гафния

Система титан-азот

В системе титан-азот в конденсированном состоянии установлено существование нитридов TiN ($T_{\text{пл}} = 3553 \pm 60 \text{ K}$), Ti_2N и ряда фаз переменного состава [58, 62, 232, 243, 254, 260, 268, 469, 580, 600, 601, 616, 620, 623, 636, 637, 644, 647, 655, 656, 667, 772, 1080, 1268, 1277, 1279, 1357, 1363, 1364].

Фабиан и др. [1223] синтезировали нитрид титана (TiN) в жидком аммиаке ($-50 \text{ }^\circ\text{C}$) с последующим медленным нагревом до $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Шинкевич и др. [803] синтезировали нитриды титана при горении в воздухе нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами титана.

Самохин и др. [1369] синтезировали нанопорошки нитрида титана в плазменном реакторе составов $\text{TiN}_{0,79} - \text{TiN}_{0,99}$.

Испарение Ti

Пар над $\text{Ti}_{(\text{тж})}$ состоит в основном из $\text{Ti}_{(\text{г})}$. Давление пара титана при комнатной температуре (298 K) составляет $6,54 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$, в точке плавления (1944 K) давление равно $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$, а 1 атм достигается при 3651 K . Заметно титан начинает испаряться при температурах выше 2000 K . Его давление, теплота и скорость испарения представлены ниже (рис. 17).

| T, K | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 | 2500 | 2600 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Ti}) \cdot 10^4, \text{ атм}$ | 0,098 | 0,342 | 1,063 | 2,98 | 7,59 | 17,91 | 39,41 |
| $\Delta H_{\text{в,г}}^\circ, \text{ кДж/моль}$ | 437,4 | 435,2 | 433,1 | 431,0 | 429,0 | 427,0 | 425,1 |

Примечание. $\Delta H_{\text{s,0}}^\circ(\text{Ti}_{(\text{г})}) = 470,54 \text{ кДж/моль}$ [27, 266].

Для двухатомной молекулы $\text{Ti}_{2(\text{г})}$ энергия диссоциации $D_0^\circ(\text{Ti}_2) = 134 \pm 21 \text{ кДж/моль}$ [560]. Скорость испарения титана при комнатной температуре составляет $116,261 \cdot 10^{-76}$, в точке плавления (1944 K) становится равной $32,016 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$, а в точке кипения (3651 K) достигает $5,079 \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения титана в области температур $2000\text{-}2600 \text{ K}$ выражается уравнением $\lg(W) = -22320/T + 6,98$.

Испарение и диссоциация нитридов титана в системе титан-азот

Хоч и др. [261] методом Кнудсена в области температур $1987\text{-}2241 \text{ K}$ исследовали испарение моонитрида титана. При исследовании использовали порошок нитрида титана, содержащий $\text{Ti} - 77,5\%$, $\text{N} - 18\%$, что соответствовало соотношению $\text{Ti}:\text{N}$ как $1:0,794$. Кроме Ti и N_2 , в порошке

присутствовали примеси Ca, Mg, Si около 4,5% (по массе). Предварительно порошок нитрида 500 мг прогревали при 1750 К около 2,5 часов, при этом порошок терял в весе 25 мг. Порошок нитрида испаряли из танталовых камер с площадью эффузионных отверстий: 0,02042 см² и 0,00837 см². Экспериментальные результаты по испарению TiN приведены в таблице 153 и на рис. 17, прямая 12.

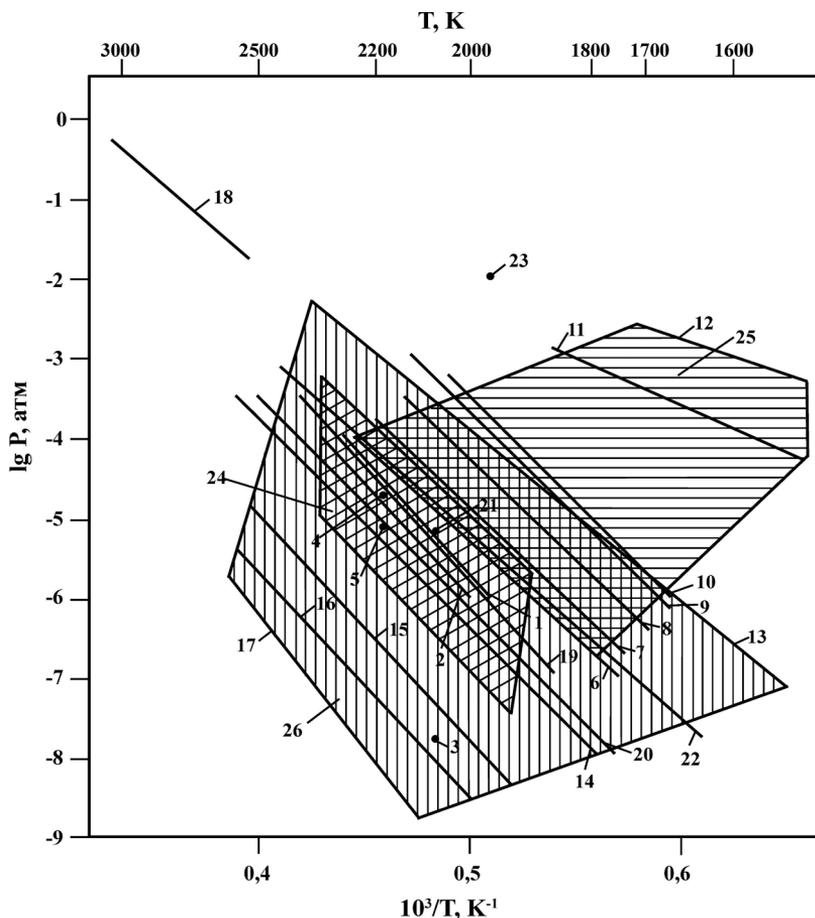


Рис. 17. Температурная зависимость давления пара над нитридами титана:

1. P (Ti) над $\text{TiN}_{0,794}$ [261]; 2. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,794}$ [261]; 3. P (TiN) (оценка) [74];
4. P (Ti) над $\text{TiN}_{0,86}$ [262]; 5. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,86}$ [262]; 6. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,50}$ [270];
7. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,60}$ [270]; 8. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,75}$ [270]; 9. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,80}$ [270];
10. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,85}$ [270]; 11. P (N_2) над К.И.С. от $\text{TiN}_{0,9356}$ до $\text{TiN}_{0,9931}$ [270];
12. P (N_2) над TiN [270]; 13. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,924}$ [267]; 14. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,794}$ [267];
15. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,621}$ [267]; 16. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,554}$ [267]; 17. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,32}$ [267];
18. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,90}$ [275, 276]; 19. P (Ti) над TiN расчет [26]; 20. P (N_2) над TiN, расчет [26];
21. P (Ti) над TiN, расчет [276]; 22. P⁰(Ti) над Ti [27]; 23. P (N_2) над $\text{TiN}_{0,90}$ [277];
24. P (Ti) над составом от $\text{TiN}_{0,924}$ до $\text{TiN}_{0,32}$ (заштрихованная область) [267];
25. P (N_2) над составом от $\text{TiN}_{1,0}$ до $\text{TiN}_{0,5}$ [270];
26. P (N_2) над составом от $\text{TiN}_{0,924}$ до $\text{TiN}_{0,32}$ (заштрихованная область) [267].

Таблица 153. Давление пара над TiN [261]

| Т, К | Время испарения, с | Площадь эффузионного отверстия см ² | Потеря веса, г | Общая скорость испарения, г/см ² ·с ·10 ⁵ | Скорость испарения Ti, г/см ² ·с ·10 ⁵ | Скорость испарения N ₂ , г/см ² ·с ·10 ⁵ | P(Ti), атм ·10 ⁶ | P(N ₂), атм ·10 ⁶ | -lgK _p |
|------|--------------------|--|----------------|---|--|---|-----------------------------|--|-------------------|
| 1987 | 14400 | 0,02042 | 0,0044 | 1,510 | 1,168 | 0,342 | 1,697 | 0,650 | 8,864 |
| 2017 | 14400 | 0,02042 | 0,0058 | 1,972 | 1,526 | 0,446 | 2,234 | 0,854 | 8,685 |
| 2050 | 14400 | 0,02042 | 0,0092 | 3,129 | 2,421 | 0,708 | 3,573 | 1,366 | 8,379 |
| 2058 | 14400 | 0,02042 | 0,0099 | 3,360 | 2,600 | 0,760 | 3,845 | 1,469 | 8,332 |
| 2155 | 10800 | 0,00837 | 0,0144 | 15,968 | 12,351 | 3,612 | 18,685 | 7,146 | 7,302 |
| 2157 | 7200 | 0,00837 | 0,0124 | 20,510 | 15,869 | 4,642 | 24,016 | 9,187 | 7,138 |
| 2212 | 7200 | 0,00837 | 0,0200 | 33,254 | 25,728 | 7,525 | 39,435 | 15,081 | 6,816 |
| 2241 | 7200 | 0,00837 | 0,0425 | 70,555 | 54,589 | 15,767 | 84,221 | 32,211 | 6,322 |

Измеренная общая скорость испарения TiN была на ¼ больше скорости испарения для чистого Ti, которая определена в работе [266]. Из этого факта в работе [261] заключили, что при испарении TiN диссоциирует на газообразные Ti_(г) и N_{2(г)}, т.е. по реакции



с константой равновесия $K_p = P(\text{Ti}) \cdot P(\text{N}_2)^{1/2}$. Полученная с помощью III закона теплота реакции 1 составила $\Delta H_{r,0}^\circ(1) = 799,2 \pm 4$ кДж/моль. Это позволило определить стандартную теплоту образования TiN как $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{TiN}_{(г)}) = -332$ кДж/моль. С использованием полученных величин по давлению пара над TiN в работе [261] определены температурные зависимости константы равновесия реакции 1 и парциальные давления пара для Ti_(г) и N_{2(г)} в виде

$$\text{TiN: } \log K_p = -41789/T - 0,60 \cdot 10^{-4}T + 12,245$$

$$\log P_{\text{Ti}} = -27859/T - 0,40 \cdot 10^{-4}T + 8,263$$

$$\log P_{\text{N}_2} = -27859/T - 0,40 \cdot 10^{-4}T + 7,963$$

С использованием теплоты испарения титана, полученной в работе [266], и теплоты реакции 1, в работе [261] рассчитали теплоту образования TiN равную $\Delta H_{f,0}^\circ(\text{TiN}_{(г)}) = -328$ кДж/моль; $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{TiN}_{(г)}) = -332$ кДж/моль.

Впервые Акишин и Ходеев [74] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали состав пара над TiN. При исследовании использовались молибденовые эффузионные камеры. В таблице 154 приведен масс-спектр паров над нитридом титана при 1960 К.

Таблица 154. Масс-спектр паров над TiN при температуре 1690 °С (ионизирующее напряжение 45 в) [74]

| m/e | 48 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 |
|------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ион | ${}_{48}\text{Ti}^+$ | ${}_{46}\text{Ti}_{16}\text{O}^+$ | ${}_{47}\text{Ti}_{16}\text{O}^+$ | ${}_{48}\text{Ti}_{16}\text{O}^+$ | ${}_{49}\text{Ti}_{16}\text{O}^+$ | ${}_{50}\text{Ti}_{16}\text{O}^+$ |
| Интенсивность, в | 11,5 | 0,18 | 0,15 | 1,06 | 0,07 | 0,06 |

Из таблицы видно, что в масс-спектре найдены ионы Ti^+ и TiO^+ , которые связаны с тем, что образец TiN загрязнен оксидом титана. При температурах выше 1970 К происходит рост интенсивностей пиков ионов N^+ и N_2^+ с одновременным ухудшением давления в вакуумной системе масс-спектрометра, т.е. идет разложение нитрида титана. Оценив чувствительность масс-спектрометра по испарению золота, в работе [74] оценили верхнюю границу для парциального давления молекул $\text{TiN}_{(r)}$. Для молекул $\text{TiN}_{(r)}$ при 2070 К оно равно: $P(\text{TiN}_{(r)}) = 2 \cdot 10^{-8}$ атм (см. рис. 17).

Линевский и др. [278, 293, 989] измерили давление пара титана над TiN в зависимости от давления N_2 по линиям поглощения.

МакКлейн и др. [277] определили активности азота и титана в TiN, измеряя давление N_2 над TiN_{1-x} , в зависимости от его состава ($0,8 < x < 1,0$) при температурах 1500 и 1950 К. Было также измерено давление пара титана над TiN. Согласно работе [277], для давления N_2 получается зависимость $RT \ln[(P(\text{N}_2)^{1/2} \cdot x / (1-x))] = -(57,6 \pm 9,0) - (78,2 \pm 9,0)x = 18,6 \cdot 10^{-3} T$, которая использовалась в работе [273] при расчете состава твердой фазы соответствующему заданному давлению N_2 . При 1950 К и составу $x = 0,9$ из выше приведенного уравнения получаем давление азота при диссоциации $\text{TiN}_{0,1}$ равное $P = 1,2 \cdot 10^{-2}$ атм (рис. 17, точка 23).

Гривесон [264] исследовал систему Ti-C-N при 1270 К. Нитрид титана (TiN) в системе Ti-N содержал 31,2-51,5% N. Термодинамические свойства этой системы исследовались с использованием газоравновесные приборы. Были исследованы активности TiC и TiN при температуре 1270 К в твердом растворе системы Ti-C-N.

Карлсон и др. [580] теоретически изучили электронную структуру и термодинамические свойства моонитрида титана. Для основного состояния молекулы $\text{TiN}_{(r)}$ получена энергия диссоциации $D_0(\text{TiN}) = 482$ кДж/моль.

Грингерич [290] расчетным методом с использованием величин энтальпий сублимации титана $\Delta H_{s,298}^\circ(\text{Ti}_{(r)}) = 469,4 \pm 2$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида титана $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{TiN}_{(r)}) = -336 \pm 3$ кДж/моль определили ряд величин: энтальпию атомизации $\text{TiN}_{(r)}$ равную 1278 кДж/моль, энтальпию сублимации для реакции



равную $\Delta H_{s,298}^\circ(\text{TiN}_{(r)}) = 765 \pm 50$ кДж/моль, энергию диссоциации по реакции

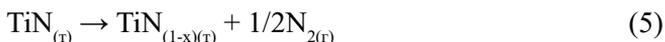


равную $D^{\circ}_{298}(\text{TiN}) = 514$ кДж/моль, энтальпию образования $\text{TiN}_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H^{\circ}_{f298}(\text{TiN}_{(r)}) = 426 \pm 50$ кДж/моль. По данным работ [560, 580], $D^{\circ}_0(\text{TiN}) = 471 \pm 34$ кДж/моль и $D^{\circ}_0(\text{TiN}) = 482$ кДж/моль.

Кислый и др. [272] показали, что процесс испарения нитрида титана протекает в две стадии, т.е. при каждой определенной температуре через некоторое время устанавливается постоянный химический состав, который затем испаряется конгруэнтно по реакциям



В таблице 155 показаны результаты экспериментов по испарению нитрида титана. Исходный образец состава $\text{TiN}_{0,95}$ при испарении менялся до конгруэнтного состава в зависимости от температуры и времени выдержки (около 240 мин).

Таблица 155. Состав конгруэнтно испаряющихся образцов [272]

| T, K | 2020 | 2070 | 2120 | 2170 | 2220 | 2270 | 2470 |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| N, ат.% | 47,4 | 46,8 | 46,4 | 45,8 | 45,5 | 45,1 | 41,3 |
| Формула | $\text{TiN}_{0,90}$ | $\text{TiN}_{0,88}$ | $\text{TiN}_{0,86}$ | $\text{TiN}_{0,84}$ | $\text{TiN}_{0,83}$ | $\text{TiN}_{0,82}$ | $\text{TiN}_{0,70}$ |

В работах Болгара и др. [23, 262, 263, 265, 269, 291, 556] исследовались давление пара и скорость испарения нитрида титана методами Кнудсена и Лангмюра. Так, в работе [262] исследовали испарение нитрида титана состава $\text{TiN}_{0,86}$ методом Кнудсена и при температуре 2143 К на установке непрерывного взвешивания. Применялись молибденовые эффузионные камеры с различными диаметрами отверстий истечения от 0,283 мм до 0,585 мм. Показано с помощью методов рентгеновского и химического анализов, что состав остатка порошка нитрида после испарения в вакууме оставался неизменным. Поэтому в работе [262] полагают, что исследуемый нитрид диссоциирует по реакции



В таблице 156 приведены экспериментальные результаты по скорости испарения и давлению пара нитрида титана состава $\text{TiN}_{0,86}$ при 2143 К (см. рис. 17).

Таблица 156. Скорость испарения и давление пара $\text{TiN}_{0,86}$ (2143 К) [262]

| $W_{\text{равн}} \cdot 10^4$, г/см ² ·сек | $W_{\text{Ti}} \cdot 10^4$, г/см ² ·сек | $W_{\text{N}_2} \cdot 10^4$, г/см ² ·сек | $\bar{P}_{\text{Ti}} \cdot 10^5$, ат | $\bar{P}_{\text{N}_2} \cdot 10^5$, ат |
|---|---|--|---------------------------------------|--|
| 2,0 | 1,50 | 0,5 | 2,27 | 9,76 |

С использованием полученных результатов таблицы 156 и литературных термодинамических данных для титана, азота и нитрида титана в работе с помощью III закона найдена $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{TiN}_{0,86(\text{r})}) = -279 \pm 10$ кДж/моль.

В следующей работе [263] Болгар и др. исследовали испарение нитрида титана методом Лангмюра путем периодического взвешивания в области 1993-2243 К. Исходный порошок двух составов ($\text{TiN}_{0,96}$ и $\text{TiN}_{0,87}$) испаряли из молибденовых тиглей. В таблице 157 приведены результаты экспериментов. Показано, что, независимо от исходного состава, нитрид титана при испарении в вакууме приобретает постоянный состав, зависящий только от температуры и не изменяющийся с увеличением продолжительности опытов [263]. Показано [263], что температурная зависимость составов конгруэнтного испарения $\text{TiN}_{x(\text{r})}$ в интервале 1993-2243 К выражается зависимостью $x = 1,46-2,8 \cdot 10^{-4}T$, где $x = \text{N/Ti}$.

Таблица 157. Конгруэнтные составы нитрида титана [263]

| N/Ti исходного нитрида | T, К | $\Delta m/m, \%$ | τ , сек | Остаток после испарения | | Период кристаллической решетки, А | N/Ti состава конгруэнтного испарения |
|------------------------------|------|------------------|--------------|----------------------------|------|---|--|
| | | | | Ti | N | | |
| 0,96 | 1993 | 4,0 | 5400 | 78,8 | 20,7 | 4,238 | 0,90 |
| 0,96 | 1993 | 4,98 | 5400 | 79,0 | 20,6 | 4,238 | 0,90 |
| 0,87 | 1993 | 2,66 | 3600 | 79,7 | 21,0 | 4,238 | 0,90 |
| 0,96 | 2143 | 20,95 | 5400 | 79,6 | 20,0 | 4,236 | 0,86 |
| 0,96 | 2143 | 22,26 | 5400 | 79,4 | 20,0 | 4,236 | 0,86 |
| 0,87 | 2143 | 18,75 | 5400 | 79,3 | 20,0 | 4,236 | 0,86 |
| 0,87 | 2143 | 15,12 | 5400 | 79,5 | 20,2 | 4,236 | 0,86 |
| 0,96 | 2243 | 31,43 | 1800 | 80,0 | 19,6 | 4,234 | 0,83 |
| 0,96 | 2243 | 43,49 | 3600 | 80,1 | 19,6 | 4,234 | 0,83 |
| 0,87 | 2243 | 34,26 | 1800 | 80,0 | 19,4 | 4,234 | 0,83 |
| 0,87 | 2243 | 23,20 | 1800 | 80,1 | 19,5 | 4,234 | 0,83 |

Для установленных составов конгруэнтного испарения при соответствующих температурах в работе [263] измерили скорость испарения в расчете на геометрическую поверхность нитрида. Результаты приведены в таблице 158.

Таблица 158. Скорость испарения нитрида титана в области конгруэнтного испарения [263]

| T, К | 1993 | 1993 | 1993 | 1993 | 1993 | 2143 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $W \cdot 10^5, \text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$ | 0,279 | 0,202 | 0,294 | 0,396 | 0,280 | 2,94 |
| T, К | 2143 | 2143 | 2143 | 2243 | 2243 | 2243 |
| $W \cdot 10^5, \text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$ | 2,85 | 2,45 | 2,42 | 7,85 | 8,64 | 11,68 |

Температурная зависимость скорости испарения выражается зависимостью (см. рис. 17) $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -17,57 + 6,04 \cdot 10^{-3}T$.

Хоч [273] аналитическим методом изучил энергии взаимодействия для TiN, который имеет структуру типа NaCl. При расчете энергии взаимодействия Хоч [273], используя данные работ [277] и [278] (которые хорошо

согласуются между собой), получил активность титана в TiN в виде выражения

$$RT\ln[(a(\text{Ti}) \cdot 1/x)] = (17,2 \pm 4) - (1-x)^2 \cdot (39,1 \pm 4,5) + 3,3 \cdot 10^{-3}T.$$

Дунн и др. [1164, 1165] методом ротационного анализа изучили электронный эмиссионный спектр TiN. Получены молекулярные константы для TiN разных уровней.

Этмайер и др. [315] с помощью ряда методов показали, что при 3330 К давление азота при диссоциации TiN_x меняются от 10^{-3} атм для состава $x = 0,39$ до 1000 атм для состава $x = 0,50$ атм.

Никольская и др. [276] провели в области температур 2000-2200 К исследование вакуумного испарения нитрида титана. Методика исследования испарения нитрида титана заключалась в осуществлении длительных изотермических выдержек исходных образцов и последующим определением изменения их химического состава. Показано, что испарение нитрида титана происходит инконгруэнтно. Давление пара в [276] над нитридом титана определяли методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области 2020-2070 К. Испарение производили из вольфрамовой ячейки Кнудсена с площадью эффузионного отверстия $0,196 \text{ мм}^2$. Давление пара определялось с помощью калибровки по давлению пара серебра, навеска которого полностью испарялась перед каждым измерением. Результаты измерений, представленные в таблице 159, свидетельствуют о влиянии примесей (особенно кислорода) на состав пара над нитридом титана.

Таблица 159. Давление пар металла над нитридом титана [276]

| Т, К | Исходные содержания, вес.% | | Время выдержки, сек | Конечное содержание азота, вес.% | Давление, атм |
|------|----------------------------|------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| | N | O | | | Ti |
| 2020 | 18,8 | 0,25 | 3600 | 18,72 | $1,26 \cdot 10^{-6}$ |
| 2070 | 18,8 | 0,25 | 4800 | 18,82 | $5,66 \cdot 10^{-6}$ |

Полученные давления пара титана над TiN приведены на рис. 17 (точка 21).

Аварбэ и др. [275] исследовали влияние давления азота на температуру инконгруэнтного плавления TiN_x . Определялась температура плавления нитрида титана при избыточном давлении азота. Образцы из титановой фольги в виде трубок азотировались до стехиометрического состава при 2 атм азота в течение десяти минут при температурах 1870, 2270, 2770 К. Давление азота в камере исследования определялось дифференциальным (10^{-2} - 10^{-1} атм) и мембранным (10^{-1} -100 атм) манометрами. В камере устанавливалось и поддерживалось определенное давление азота, при котором температура образца поднималась до 2770 К не быстрее 50 градусов в минуту до появления первой жидкой капли нитрида. Результаты измерений температур плавления нитрида титана в диапазоне от 10^{-2} до 80 атм приведены на рис. 17. Температура плавления нитрида титана равная 3550 ± 60 К при давлении более 100 атм не зависит от давления азота, т.е. происходит конгруэнтный характер плавления нитрида. Содержание азота в расплавленной

и нерасплавленной частях образцов соответствовало составу $TiN_{0,90}$. Образцы, расплавленные при давлениях азота менее 10 атм, были обеднены азотом, что указывало на инконгруэнтное плавление нитрида титана.

Андриевский и др. [267] методом Кнудсена исследовали испарение нитрида титана в области 1500-2500 К. Материалом ячейки камеры Кнудсена служил исследуемый нитрид титана с диаметром эффузионного отверстия $5 \cdot 10^{-3}$ см. Калибровка измерительной системы проводилась по конгруэнтно испаряющемуся нитриду титана, имеющему состав $N/Ti = 0,794$, при 2020 К. При обработке результатов экспериментов использовали уравнение Гиббса-Дюгема. Это дало возможность построить графики изменения парциальных давлений титана и азота над нитридом титана TiN_y в области гомогенности. В таблице 160 и на рис. 17 (прямые 13, 14, 15, 16, 17, 24) приведены результаты определения равновесных давлений азота и титана при диссоциации TiN_y для различных значений состава нитрида титана.

Таблица 160. Давление пара титана и азота и активность титана при диссоциации нитрида титана различного состава [267]

| y | $A \pm 0,15$ | $10^4 B \pm 150$ | T, К | $\Delta H_{1/2} N_2 \pm 2,5;$ кДж/моль | $A_1 \pm 0,25$ | $10^4 B_1$ | A_2 | $10^4 B_2$ | $\Delta H_{Ti} \pm 6,5;$ кДж/моль |
|-------|--------------|------------------|-----------|---|----------------|------------|-------|------------|--------------------------------------|
| 0,924 | 3,68 | 11400 | 1500-2000 | 217,7 | 6,38 | 26400 | 0,00 | -380 | 506,6 |
| 0,79 | 3,55 | 13500 | 1600-2500 | 259,5 | 5,91 | 23600 | -0,47 | -1000 | 452,2 |
| 0,621 | 3,64 | 15400 | 1800-2500 | 295,1 | 6,43 | 23500 | 0,005 | -900 | 450,1 |
| 0,554 | 3,70 | 16200 | 1900-2300 | 309,8 | 6,53 | 23400 | 0,15 | -800 | 448 |
| 0,32 | 4,26 | 18400 | 2200-2550 | 551,7 | 6,38 | 22600 | 0,00 | | 433,3 |

Примечания: A_1 и B_1 – коэффициенты уравнений:

$$\frac{1}{2} \lg \bar{p} N_2 [\text{атм}] = A - B/T, \lg P_{Ti} [\text{атм}] = A_1 - B_1/T, \lg a_{Ti} [\text{атм}] = A_2 - B_2/T.$$

Из рис. 17 видно, что давление пара титана при диссоциации нитрида титана увеличивается при уменьшении содержания азота в TiN_y , а давление пара азота при диссоциации нитрида увеличивается при увеличении содержания азота в TiN_y .

Из таблицы 160 видна значительная зависимость от состава N/Ti теплоты испарения титана и азота при диссоциации TiN . На рис. 17 приведены изменения парциальных давлений паров титана от состава ($x = 0,924-0,32$) (заштрихованная область 24) и азота от состава ($x = 0,924-0,32$) (заштрихованная область 26). С увеличением содержания азота в нитриде титан давление паров азота увеличивается, а давление паров титана уменьшается.

Куликов [26] расчетным путем для давления пара $Ti_{(r)}, N_{2(r)}$ при конгруэнтной диссоциации TiN получил зависимости

$$\lg P(Ti, \text{атм}) = 27085/T + 7,70$$

$$\lg P(N_2, \text{атм}) = 27085/T + 7,40,$$

которые приведены на рис. 17 (прямые 19, 20).

Баушлихер [1120] расчетным методом описал низкие состояния молекулы TiN. Химическая связь в низких состояниях носит ионный характер.

Маттар [1119] расчетными методами изучил электронную структуру, спектроскопические свойства молекулы нитрида титана TiN.

Эйблером [616] методом расчета изучена электронная структура «анти-рутила» ϵ -Ti₂N и метастабильной дефектной фазы δ -Ti₂N. Качественно объяснена высокая стабильность ϵ -фазы в системе Ti-N_x, вблизи $x = 0,5$. Даны графические рисунки изученных структур.

Силвестре и др. [655] изучали структуру и морфологию пленок нитрида титана, полученных на специальной установке химическим осаждением из паровой фазы (TiCl₄-N₂-H₂-Ar) при воздействии лазера. Давление TiCl₄ подерживалось около $1,3 \cdot 10^{-2}$ атм.

Ванг и др. [623] в диапазоне температур 273-1473 К в области давлений $1,3 \cdot 10^{-1}$ атм до $1,3 \cdot 10^{-5}$ атм и в широком интервале составов выполняли термодинамический анализ процесса селективного осаждения нитрида титана из газовой фазы (TiCl₄ + H₂ + N₂ + NH₃) при использовании циклического метода чередования. В этом методе осаждение TiN происходит путем восстановления водородом TiCl₄, чередуясь с травлением зародышей из замаскированных областей подложки путем реакции диспропорционирования.

Джонас и др. [636] методом ИК-фурье-спектроскопии исследовали состав газовой фазы при химическом осаждении слоев нитрида титана из системы TiCl₄-NH₃-N₂ при температуре 300-1000 К.

Коняшин [647] плазмохимическим методом испарения синтезировал пленки TiN, которые характеризуются мелкозернистой равноосной микроструктурой и отсутствием микро- и макрочастиц титана.

Ченг и др. [637] исследовали характеристику роста и свойства покрытий из TiN, полученных химическим осаждением из паровой фазы по реакции TiCl₄ с N₂ и H₂ при 1 атм. При исследовании применялись электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Показано, что скорость осаждения пленок нитрида титана возрастает при повышении парциальных давлений N₂ и H₂ и достигает максимальных значений при повышении парциального давления TiCl₄.

Харрисон [644] неэмпирическими методами исследовал электронное строение в основных и низколежащих возбужденных состояниях TiN. Приведены равновесная геометрия, энергия диссоциации TiN, колебательные частоты, дипольные моменты и распределения электронной плотности. Для энергии диссоциации TiN_r получено $D(\text{TiN}) = 403$ кДж/моль.

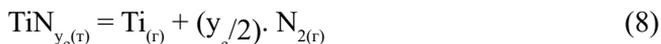
Боутевиле и др. [656] исследовали термодинамику образования нитрида титана в температурной области 700-1300 К при давлении газовой фазы 10^{-4} – 10^{-3} атм, состоящей из TiCl₄-NH₃-H₂ на подложке окисленного кремния. Показано, что TiN образуется в атмосфере, обогащенной аммиаком, при температуре около 1100 К.

Гусевым [270] рассчитаны температурно-концентрационные зависимости давления азота $P(\text{N}_2)$ над нитридом титана TiN_y ($0,50 \leq y \leq 1,00$) для области 1600-2100 К (табл. 161, рис. 17, прямые 5, 6, 7, 8, 9, 10).

Таблица 161. Давление азота ($P_{N_2}(y, T)$, Па) над нитридом титана TiN_y [270]

| y | 1600 К | 1700 К | 1800 К | 1900 К | 2000 К | 2100 К |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,50 | 0,0006 | 0,0044 | 0,0253 | 0,111 | 0,531 | 2,06 |
| 0,55 | 0,0009 | 0,0066 | 0,0387 | 0,191 | 0,832 | 3,26 |
| 0,60 | 0,0014 | 0,0101 | 0,0596 | 0,275 | 1,32 | 5,21 |
| 0,65 | 0,0021 | 0,0155 | 0,0934 | 0,474 | 2,11 | 8,46 |
| 0,70 | 0,0033 | 0,0246 | 0,151 | 0,730 | 3,50 | 14,2 |
| 0,75 | 0,0054 | 0,0410 | 0,254 | 1,33 | 6,06 | 24,8 |
| 0,80 | 0,0095 | 0,0734 | 0,462 | 2,35 | 11,2 | 46,8 |
| 0,85 | 0,0187 | 0,148 | 0,948 | 5,11 | 23,8 | 99,6 |
| 0,90 | 0,0469 | 0,376 | 2,44 | 13,1 | 62,9 | 266,5 |
| 0,91 | 0,0647 | 0,475 | 3,10 | 16,9 | 80,1 | 340,1 |
| 0,92 | 0,0862 | 0,616 | 4,02 | 21,8 | 104,4 | 444,8 |
| 0,93 | 0,101 | 0,823 | 5,40 | 29,3 | 140,8 | 600,9 |
| 0,94 | 0,141 | 1,15 | 7,54 | 41,1 | 197,6 | 781,2 |
| 0,95 | 0,207 | 1,69 | 11,1 | 61,1 | 293,9 | 944,4 |
| 0,96 | 0,329 | 2,70 | 17,8 | 98,3 | 406,3 | 1168,3 |
| 0,97 | 0,596 | 4,90 | 32,5 | 172,3 | 536,0 | 1393,3 |
| 0,98 | 1,37 | 11,2 | 74,6 | 253,3 | 749,8 | 2005,3 |
| 0,99 | 5,56 | 37,4 | 139,4 | 430,7 | 1174,4 | 2946,7 |
| 1,00 | 87,3 | 230,6 | 562,6 | 1276,8 | 2783,5 | 5939,0 |

Расчет производился для реакции



при $y > y_c$, где y_c – относительное содержание азота в конгруэнтно испаряющемся при температуре T нитриде. Таблица 162, рис. 17 и кривая 11 содержат давление азота $P(N_2)$ над конгруэнтно испаряющимся нитридом титана TiN_{y_c} при различных температурах (рис. 17).

Таблица 162. Относительное содержание азота y в нитриде титана TiN_y , конгруэнтно испаряющемся при температуре T , и давление азота $P(N_2)(y, T)$ над TiN_{y_c} [270]

| T, К | y_c | $-\Delta G_f(y = 1/T)$, кДж/моль | $-\Delta G_f(y_c, T)$, кДж/моль | $P_{N_2}(y_c, T)$, Па |
|------|--------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 1600 | 0,9931 | 172,15 | 170,54 | 11,8 |
| 1700 | 0,9878 | 162,84 | 159,99 | 30,8 |
| 1800 | 0,9799 | 153,52 | 148,81 | 74,3 |
| 1900 | 0,9687 | 144,26 | 136,90 | 164,8 |
| 2000 | 0,9540 | 134,57 | 123,69 | 351,5 |
| 2100 | 0,9356 | 124,55 | 109,21 | 723,6 |

В работе [270] показано, что с ростом концентрации вакансий давление азота над нитридом титана TiN_y понижается при $0,90 < y < 0,96$,

уменьшение (y) на 0,01 приводит к уменьшению давления $P(N_2)$ над нитридом титана в 1,5-2 раза, давление азота над стехиометрическим нитридом $TiN_{1,0}$ (рис. 17, кривая 12) в 4-6 раз больше, чем давление азота над нитридом $TiN_{0,95}$ (табл. 162). Экспериментальные результаты работ [261, 262] по определению давления азота над нитридом состава $TiN_{0,794(T)}$ [261] и над нитридом состава $TiN_{0,86(T)}$ [262] более чем на два порядка меньше, чем следует из результатов расчетов работы [270]. Мы склонны больше доверять экспериментальным результатам работ [261, 262].

Деккер и др. [667] получали нитрид титана химическим осаждением из паровой фазы, состоящей из смеси $(TiCl_4 + NH_3 + N_2 + H_2)$ при температурах 923-1173 К и давлении в камере 1 атм. Одновременно происходило осаждение частиц TiN на ряд подложек, в том числе на кварц. При небольших перепадах температур получали плотные микроstructures с равноосными зернами, и при больших перепадах температур происходило образование пористого слоистого материала нитрида титана.

Роговой [690] провел расчет потенциалов связи титан-азот в моноснитриде титана. Сделан вывод, что связь в TiN в целом включает и ионную составляющую, а $Ti-N$ -связь носит ковалентно-металлический характер. При уменьшении содержания азота в TiN_x ($x = 0,98-0,68$) повышается металлическая и снижается ионная составляющая связи.

Стampfл и др. [725] с использованием ряда расчетных методов теоретически исследовали модули упругости, энтальпию образования, энергию сцепления, объемные зонные структуры и плотности состояния моноснитрида титана (TiN). Для энтальпии образования TiN с использованием различных методов расчета и различных структур получены две величины: 343 и 420 кДж/моль.

Гаглиарди и др. [824] методом расчета с использованием ряда теоретических подходов показали, что сложный нитрид титана N_5TiN_7 может быть стабилен. Приведены рисунки структуры N_5TiN_7 и ряд термодинамических параметров.

Страка [835] теоретически оценил возможность существования стабильной молекулы N_6 в кластере TiN_6 . Изучил гипотетическую реакцию образования молекулы TiN_6 по схеме



Энтальпия реакции 9 составила 531 кДж/моль, прочности химических связей между $N-N$ и $Ti-N$ оценены в 586 и 824 кДж/моль. Прочность связи между атомами азота в N_6 составила 552 кДж/моль.

Леин и др. [863], используя ряд методов расчета, сообщили о возможности существования сложных соединений нитридов титана $Ti(N_5)_2^{2-}$. Приведены рисунки структур предлагаемых молекул. Оценены энергии разложения комплекса $Ti(N_5)_2^{2-}$ на уровне 1068 кДж/моль.

Ванг и др. [772] автоклавным методом при 820 К, используя TiO_2 , Mg и $NaNH_2$, получали нитрид титана. Полученный нитрид TiN состоит из наночастиц.

Система цирконий-азот

В системе цирконий-азот в конденсированном состоянии найдены нитриды составов ZrN ($T_{пл} = 3253$ К), $ZrN_{0,7}$, $ZrN_{0,96}$, которые являются фазами переменного состава с широкой областью гомогенности, и Zr_2N [58, 62, 641, 1363]. Получены тонкие пленки нитрида циркония Zr_3N_4 [604]. Предложен ряд методов получения нитридов циркония [469, 567, 601, 604, 620, 658, 1102, 1168, 1169, 1420].

В работе [735] получен новый нитрид циркония Zr_3N_4 с высокой твердостью. Нитрид циркония получен горячим прессованием в обогреваемой лазером печи с использованием алмазного пуасона при давлении сжатием до $1,8 \cdot 10^5$ атм и температуре 3000 К. Кубическая структура синтезированного Zr_3N_4 отличается очень высокой восьмерной координацией катионов циркония.

Шинкевич и др. [803] синтезировали нитриды циркония при горении в воздухе нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами циркония.

Испарение Zr

Пар над $Zr_{(т,ж)}$ состоит в основном из атомов $Zr_{(г)}$. Давление пара циркония при комнатной температуре (298 К) составляет $2,8 \cdot 10^{-98}$ атм; в точке плавления (2133 К) давление пара равно $3,46 \cdot 10^{-8}$ атм, а 1 атм достигается при 4640 К. Заметно цирконий начинает испаряться при температурах выше 2600 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже и на рис. 18.

| T, К | 2600 | 2700 | 2800 | 2900 | 3000 | 3100 | 3200 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(Zr) \cdot 10^4$, атм | 0,114 | 0,301 | 0,741 | 1,72 | 3,76 | 7,81 | 13,41 |
| $\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль | 568,6 | 567,4 | 566,3 | 565,3 | 564,3 | 563,3 | 562,3 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^0(Zr_{(г)}) = 597,45$ кДж/моль [27, 294].

Скорость испарения циркония (W) при комнатной температуре составляет $68,689 \cdot 10^{-98}$, в точке плавления (2133 К) становится равной $31,726 \cdot 10^{-8}$, а в точке кипения (4640 К) достигает $6,217$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения циркония в области температур 2600-3200 К выражается уравнением $\lg W = -28860/T + 7,08$.

Испарение и диссоциация нитридов циркония в системе цирконий-азот

Хоч и др. [261] интегральным вариантом метода Кнудсена в области температур 2236-2466 К исследовали испарение моонитрида циркония. При исследовании использовали препарат нитрида состава $Zr:N$ как 1:0,979. Нитрид испаряли из танталовых эффузионных камер с площадью истечения $0,02042$ см². Экспериментальные результаты по испарению ZrN приведены в таблице 163 и на рис. 18 (прямые 1, 3).

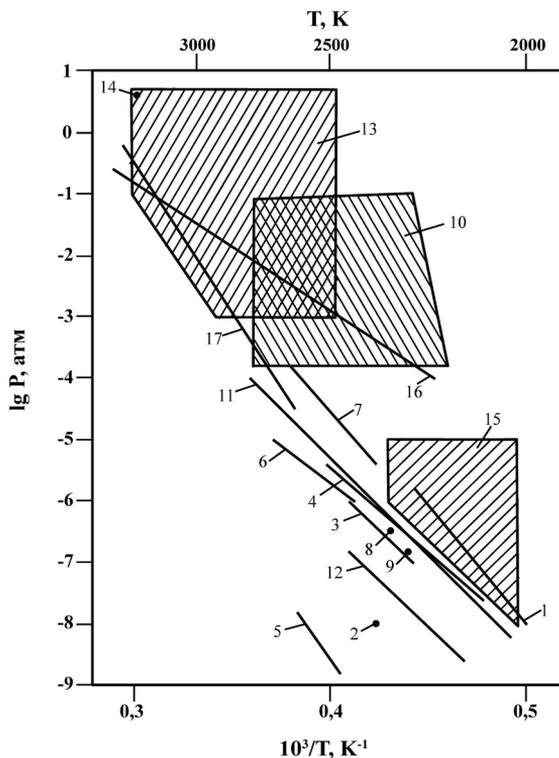


Рис. 18. Температурная зависимость давления пара над нитридами циркония:

1. $P(N_2)$ над $ZrN_{0,979}$ [261]; 2. $P(ZrN)$ над $ZrN_{(r)}$ [74]; 3. $P(Zr)$ над ZrN [261]; 4. $P^0(Zr)$ над Zr [27];
5. $P(ZrN)$ над ZrN [281]; 6. $P(Zr)$ над ZrN [281]; 7. $P(N_2)$ над ZrN [281];
8. $P(Zr)$ над ZrN , расчет [26]; 9. $P(N_2)$ над ZrN , расчет [26];
10. $P(N_2)$ над ZrN_x ($x = 0,658-0,967$), заштрихованная область [283]; 11. $P^0(Zr)$ над Zr [27];
12. $P(Zr)$ над ZrN_x [276]; 13. $P(N_2)$ над ZrN_x , изотермы в области гомогенности нитрида циркония (заштрихованная область, в интервале температур 2480-3670 К и области составов $N/Zr = 0,8-1,0$) [288]; 14. $P(N_2)$ при 3300 К состав $ZrN_{0,995}$, расчет [288];
15. $P(N_2)$ над ZrN_x , (от $x = 0,41$ до $x = 0,50$) при температурах 1596-2360 К (заштрихованная область) Метод Кнудсена [293]; 16. $P(N_2)$ над $ZrN_{0,9}$ по уравнению 10 [288];
17. $P(N_2)$ над $ZrN_{0,8}$ [274].

Таблица 163. Давление пара и скорость испарения над ZrN [261]

| Т, К | Время испарения сек. | Потеря массы, г | Скорость испарения, $г/см^2 \cdot с \cdot 10^6$ | $P(Zr)$, $атм \cdot 10^6$ | Скорость испарения Zr , $г/см^2 \cdot с \cdot 10^6$ | Скорость испарения N_2 , $г/см^2 \cdot с \cdot 10^5$ | $P(N_2)$, $атм \cdot 10^6$ | $-lgK_p = -1/2lg P(N_2)$ |
|------|----------------------|-----------------|---|----------------------------|---|--|-----------------------------|--------------------------|
| 2236 | 14400 | 0,0016 | 0,534 | 0,080 | 0,072 | 0,462 | 0,915 | 3,019 |
| 2259 | 14400 | 0,0038 | 1,299 | 0,105 | 0,094 | 1,205 | 2,397 | 2,810 |
| 2318 | 14400 | 0,0088 | 2,979 | 0,236 | 0,208 | 2,771 | 5,583 | 2,627 |
| 2333 | 14400 | 0,0080 | 2,714 | 0,286 | 0,251 | 2,463 | 4,977 | 2,652 |
| 2344 | 14400 | 0,0089 | 3,020 | 0,327 | 0,287 | 2,733 | 5,536 | 2,628 |
| 2451 | 14400 | 0,0441 | 14,981 | 1,170 | 1,001 | 13,980 | 28,956 | 2,269 |
| 2466 | 14400 | 0,0474 | 16,127 | 1,388 | 1,184 | 14,943 | 31,044 | 2,254 |

Таблица 164. Зависимость равновесных составов нитридов циркония от температуры и давления [283]

| Исходный нитрид | T, К | P(N ₂), атм | Конечный продукт |
|--|------|-------------------------|--|
| ZrN _{0,937} | 2148 | 1,97·10 ⁻⁴ | ZrN _{0,783} O _{0,08} |
| ZrN _{0,935} O _{0,01} | 2235 | 7,9·10 ⁻³ | ZrN _{0,941} |
| ZrN _{0,935} O _{0,01} | 2235 | 7,9·10 ⁻³ | ZrN _{0,948} |
| ZrN _{0,658} | 2235 | 2,24·10 ⁻² | ZrN _{0,890} |
| ZrN _{0,804} | 2235 | 2,6·10 ⁻² | ZrN _{0,920} |
| ZrN _{0,967} | 2235 | 1,38·10 ⁻¹ | ZrN _{0,905} |
| ZrN _{0,956} | 2320 | 1,51·10 ⁻² | ZrN _{0,941} |
| ZrN _{0,731} | 2350 | 3,9·10 ⁻³ | ZrN _{0,870} |
| ZrN _{0,935} O _{0,01} | 2350 | 3,6·10 ⁻² | ZrN _{0,895} |
| ZrN _{0,783} | 2448 | 3·10 ⁻⁴ | ZrN _{0,765} O _{0,1} |
| ZrN _{0,956} | 2455 | 7,9·10 ⁻³ | ZrN _{0,883} |
| ZrN _{0,898} O _{0,01} | 2545 | 1,7·10 ⁻² | ZrN _{0,931} |
| ZrN _{0,935} O _{0,01} | 2700 | 9,9·10 ⁻³ | ZrN _{0,894} |
| ZrN _{0,935} O _{0,01} | 2750 | 1,3·10 ⁻⁴ | ZrN _{0,70} O _{0,02} |

Таблица 165. Зависимости равновесного состава от давления (при T = const) [283]

| T опыта, К | Исходный состав нитрида циркония | Давление, мм. рт.ст. | | | Продолжительность опыта, мин | Равновесный состав нитрида циркония |
|------------|------------------------------------|----------------------|--------------|-------------|------------------------------|-------------------------------------|
| | | начальное | изменение ΔP | равновесное | | |
| 2235 | Zr ₁ N _{0,935} | 254 | 3 | 251 | 160 | Zr ₁ N _{0,929} |
| | Zr ₁ N _{0,929} | 192 | 0 | 192 | 50 | Zr ₁ N _{0,929} |
| | Zr ₁ N _{0,929} | 140 | 1,0 | 139 | 90 | Zr ₁ N _{0,927} |
| | Zr ₁ N _{0,927} | 84 | 0,5 | 83,5 | 50 | Zr ₁ N _{0,926} |
| | Zr ₁ N _{0,926} | 36 | 1,0 | 35 | 85 | Zr ₁ N _{0,924} |
| | Zr ₁ N _{0,924} | 19 | 1,0 | 18 | 60 | Zr ₁ N _{0,922} |
| | Zr ₁ N _{0,922} | 60 | 0,5 | 5,5 | 43 | Zr ₁ N _{0,921} |
| 2235 | Zr ₁ N _{0,935} | 250 | 5 | 245 | 180 | Zr ₁ N _{0,922} |
| | Zr ₁ N _{0,922} | 194 | 0 | 194 | 25 | Zr ₁ N _{0,922} |
| | Zr ₁ N _{0,922} | 140 | 0,5 | 139,5 | 90 | Zr ₁ N _{0,921} |
| | Zr ₁ N _{0,921} | 84 | 0,5 | 83,5 | 45 | Zr ₁ N _{0,920} |
| | Zr ₁ N _{0,920} | 35 | 5,0 | 30 | 120 | Zr ₁ N _{0,907} |
| | Zr ₁ N _{0,907} | 18 | 0,5 | 17,5 | 80 | Zr ₁ N _{0,906} |
| | Zr ₁ N _{0,906} | 6 | 0,5 | 5,5 | 75 | Zr ₁ N _{0,905} |
| 2320 | Zr ₁ N _{0,946} | 331 | 1,5 | 329,5 | 110 | Zr ₁ N _{0,941} |
| | Zr ₁ N _{0,941} | 238 | 1,0 | 237 | 48 | Zr ₁ N _{0,938} |
| | Zr ₁ N _{0,938} | 163,5 | 1,0 | 162,5 | 110 | Zr ₁ N _{0,935} |
| | Zr ₁ N _{0,935} | 106 | 1,0 | 105 | 85 | Zr ₁ N _{0,932} |
| | Zr ₁ N _{0,932} | 67 | 1,5 | 65,5 | 75 | Zr ₁ N _{0,927} |
| | Zr ₁ N _{0,927} | 32 | 0,5 | 31,5 | 60 | Zr ₁ N _{0,925} |
| | Zr ₁ N _{0,925} | 11,5 | 1,5 | 10,0 | 50 | Zr ₁ N _{0,921} |

Сопоставляя потерю массы эффузионной камеры и количество собранного конденсата, а также скорость испарения ZrN, которая была в 10 раз больше, чем соответствующие величины при испарении Zr в работе [261], заключили, что ZrN диссоциирует на $Zr_{(r)}$ и $N_{2(r)}$, т.е. согласно реакции



с константой равновесия $K_p = P(N_2)^{1/2}$. Полученная с помощью III закона термодинамики теплота реакции 10 составила $\Delta H_{r,0}^\circ(10) = 332,5 \pm 2$ кДж/моль. С помощью этой величины получили стандартную теплоту образования для $ZrN_{(r)}$ $\Delta H_{f,298}^\circ(ZrN_{(r)}) = -336,2$ кДж/моль. С использованием полученных величин по давлению пара на ZrN в работе [261] определены температурные зависимости константы равновесия реакции 10 и парциальное давление пара $N_{2(r)}$ в виде (см. рис. 18, прямая 1): $\log K_p = -17408/T + 1,48 \cdot 10^{-4}T + 4,467$; $\log P_{N_2} = -34816/T + 2,96 \cdot 10^{-4}T + 8,934$.

Смагина и др. [283] исследовали равновесие в системе Zr-N при температурах до 2800 К и составов от $ZrN_{0,7}$ до $ZrN_{0,96}$ при давлениях 10^{-4} - 10^{-1} атм. Исходный препарат нитрида состава $ZrN_{0,658}$ - $ZrN_{0,967}$ в виде порошка нагревали в вакуумной печи при вакууме 10^{-9} атм до заданной температуры в вольфрамовом тигле. Затем печь наполнялась азотом до произвольного давления порядка 10^{-1} -1 атм, и с помощью манометрического метода следили за его изменением. Исходный препарат поглощал азот, и в течение 30 минут устанавливалось равновесие. Для получения зависимости состава твердой фазы от равновесного давления при фиксированной температуре изменяли величину давления и наблюдали ее изменение. После серии экспериментов при постоянной температуре и различных значениях давления азота препараты исследовали рентгеновским и химическим методами. В области температур 2100-2750 К и давлений от 10^{-4} до 10^{-1} атм были получены различные равновесные составы нитридов циркония ZrN_x (рис. 18, заштрихованная область 10). В таблице 164 приведены результаты исследования зависимости равновесных составов $ZrN_{x(r)}$ от давления и температуры. Видно, что при совершенно различных исходных составах нитридов, богатых или бедных азотом, выдерживая их при одних и тех же температурах и давлениях в работе [283], получали одинаковые равновесные составы нитридов.

Таблица 165 содержит эксперименты по установлению равновесных давлений и составов при температуре 2235 К и 2320 К и разных исходных давлениях, причем исходный нитрид по составу был уже близок к равновесному.

Впервые Акишин и Ходеев [74] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали состав пара над ZrN. При исследовании использовались молибденовые эффузионные камеры. При температуре выше 2270 К в масс-спектре пара над ZrN найдены ионы ZrO^+ , Zr^+ , N_2^+ , N^+ с соотношением 2:1. Ионы ZrO^+ обусловлены наличием в препарате нитрида циркония примеси оксида циркония. В работе [74] полагают, что при температурах выше 2070 К происходит диссоциация ZrN. Рассчитав чувствительность масс-спектрометра по испарению золота в работе [74] оценили верхнюю

границу для парциального давления двухатомных молекул $ZrN_{(r)}$ при максимальных температурах опытов, которая при 2370 К составила $P(ZrN) = 10^{-8}$ атм (см. рис. 18, точка 2).

Линевский [278] измерял давление пара циркония в зависимости от давления азота по спектру поглощения. Измерения проводились при 2522 К и трех давлениях азота (0,132; 0,263; 0,395 атм). Рассчитывался состав ZrN_{1-x} , соответствующий этим трем давлениям азота. Определена активность циркония в ZrN_{1-x} .

Киблер и др. [293] методом Кнудсена при температурах (Т, К) 1596; 1776; 1903; 1970; 2015; 2035; 2130; 2220; 2295; 2360 сняли изотермы равновесного давления азота при диссоциации нитрида циркония для составов от $ZrN_{0,41}$ до $ZrN_{0,50}$. Результаты приведены на рис. 18 (область 15) и в таблице 166.

Таблица 166. Равновесное давление азота над моонитридом циркония разного состава ZrN_x и температуры [293]

| Т, К | Состав x | -lg P(N ₂), атм | Т, К | Состав x | -lg P(N ₂), атм |
|------|----------|-----------------------------|------|----------|-----------------------------|
| 2015 | 0,44 | 7,8 | 2220 | 0,41 | 6,8 |
| | 0,46 | 7,2 | | 0,43 | 6,5 |
| | 0,48 | 6,0 | | 0,44 | 6,2 |
| 2035 | 0,41 | 7,6 | 2295 | 0,41 | 6,5 |
| | 0,43 | 7,4 | | 0,43 | 6,1 |
| | 0,44 | 7,0 | | 0,44 | 5,9 |
| 2130 | 0,41 | 7,3 | 2360 | 0,41 | 6,0 |
| | 0,43 | 7,0 | | 0,43 | 5,8 |
| | 0,44 | 6,8 | | 0,44 | 5,3 |

Гингерич [281, 282, 290, 560] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовал парогазовую фазу над смесью ZrN - BN при температурах выше 2400 К. При исследовании применялись вольфрамовые камеры с площадью эффузионного отверстия $2,30 \cdot 10^{-3}$ см² с коэффициентом Клаузинга 0,80. После дегазации в вакууме при 2170 К порошок нитрида содержал (масс.%) 91,5% Zr, 6,7% N₂, 1,35% O₂, 0,004% H₂. Смесью порошков исследовалась в соотношениях 172,9 мг ZrN и 10,8 мг BN . В масс-спектре найдены ионы N₂⁺, VO⁺, Zr⁺, ZrO⁺, ZrN⁺, B⁺. Ионные отношения при 2160 К составили $V^+/VO^+ = 0,016$, $Zr^+/ZrO^+ = 0,033$, а при температуре 2550 К эти отношения составили $V^+/VO^+ = 0,056$, $Zr^+/ZrO^+ = 0,34$. Ионный ток ZrN^+ увеличился от 1,2 при 2550 К до 39 при 2630 К. Во время измерения интенсивности ионных токов Zr⁺ и N₂⁺ при постоянной температуре непрерывно изменялись. Но отношение N_2^+/Zr^+ составляло около 0,05. Величина ионного тока ZrN^+ также менялась и увеличивалась (относительные единицы) с 1,2 до 39. Поэтому значения величин ионных токов N₂⁺ и Zr⁺ учитывались до и после измерения интенсивности ионного тока ZrN^+ . С учетом калибровки прибора по серебру по ионным токам Zr⁺, N₂⁺, ZrN⁺ определили парциальные давления пара для реакции диссоциации нитрида циркония по реакции 11 (табл. 167, рис. 18, прямые 5, 6, 7)



Таблица 167. Давление пара и энтальпия реакции 11 [281]

| T, K | P_{Zr} , атм | P_{N_2} , атм | P_{ZrN} , атм | $\log K_p$ | $-\Delta[G^\circ_r - H^\circ_{298}]/T$, э.е. | ΔH°_{298} кДж·моль ⁻¹ |
|------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------|---|---|
| 2549 | $5,27 \cdot 10^{-6}$ | $6,85 \cdot 10^{-5}$ | $6,74 \cdot 10^{-9}$ | 0,811 | 12,642 | 95,7 |
| 2522 | $4,32 \cdot 10^{-6}$ | $4,18 \cdot 10^{-5}$ | $3,83 \cdot 10^{-9}$ | 0,863 | 12,624 | 91,5 |
| 2499 | $3,65 \cdot 10^{-6}$ | $2,49 \cdot 10^{-5}$ | $3,00 \cdot 10^{-9}$ | 0,783 | 12,609 | 94,5 |
| 2445 | $2,59 \cdot 10^{-6}$ | $1,26 \cdot 10^{-5}$ | $1,76 \cdot 10^{-9}$ | 0,718 | 12,574 | 94,9 |
| 2471 | $2,87 \cdot 10^{-6}$ | $1,27 \cdot 10^{-5}$ | $1,66 \cdot 10^{-9}$ | 0,788 | 12,591 | 92,8 |
| 2418 | $1,81 \cdot 10^{-6}$ | $5,25 \cdot 10^{-6}$ | $9,30 \cdot 10^{-10}$ | 0,648 | 12,554 | 96,9 |
| | | | | | | $94,5 \pm 2$ |

Энтальпия реакции 11 получения с помощью III закона составила $\Delta H^\circ_{r,298}(11) = 94,5 \pm 2$ кДж/моль, а с помощью II закона получилась равной $\Delta H^\circ_{r,298}(11) = 143,8 \pm 40$ кДж/моль, что, с учетом погрешности, согласие вполне удовлетворительное. Используя теплоту реакции 11 и комбинируя энергию диссоциации молекулы N_2 равную $D^\circ_{298}(N_2) = 944,7 \pm 10$ кДж/моль, в работе [281] получена энергия диссоциации молекулы $ZrN_{(r)}$ $D^\circ_{298}(ZrN) = 564 \pm 25$ кДж/моль или $D^\circ_0(ZrN) = 560 \pm 25$ кДж/моль. Теплота образования $ZrN_{(r)}$ получена из теплоты сублимации $\Delta H^\circ_{v,298}(Zr) = 608,2 \pm 5$ кДж/моль и энтальпий реакции 11 $\Delta H^\circ_{f,298}(ZrN_{(r)}) = 516 \pm 30$ кДж/моль или $\Delta H^\circ_{f,0}(ZrN_{(r)}) = 518 \pm 30$ кДж/моль.

Теплота сублимации ZrN $\Delta H^\circ_{s,298}(ZrN_{(r)}) = 883,7 \pm 40$ кДж/моль или $\Delta H^\circ_{s,0}(ZrN_{(r)}) = 881,6 \pm 40$ кДж/моль была рассчитана в [281] на основе стандартной теплоты образования $\Delta H^\circ_{f,298}(ZrN_{(r)}) = -367,4 \pm 10$ кДж/моль для стехиометрического нитрида $ZrN_{(r)}$.

Болгар и др. [23, 291] методом испарения исследовали изменение состава твердой фазы ZrN при его нагревании в вакууме. Исходный препарат соответствовал составу $ZrN_{0,92}$. Испарение производили из молибденового тигля, подвешенного на вольфрамовой нити к коромыслу полумикроаналитических автоматических весов, и нагревали при фиксированной температуре в вакууме $6,5 \cdot 10^{-9}$ атм. Остаток порошков исследовали рентгеновским и химическим анализами. Результаты приведены в таблице 168. Показано, что при нагревании в вакууме мононитрид циркония теряет и металл, и азот, хотя испарение последнего происходит более интенсивно.

Таблица 168. Зависимость состава твердой фазы мононитрида циркония от доли испарившегося вещества [23, 291]

| T, K | Доля испарившегося вещества, % | Химический состав после нагревания, масс.% | | Отношение атомных долей N/Zr |
|------|--------------------------------|--|------|------------------------------|
| | | Zr | N | |
| 2174 | 1,14 | 87,5 | 12,5 | 0,93 |
| 2175 | 1,61 | 87,7 | 12,2 | 0,91 |
| 2171 | 2,11 | 88,3 | 11,6 | 0,86 |
| 2171 | 3,69 | 88,8 | 11,3 | 0,83 |
| 2266 | 1,86 | 88,7 | 11,3 | 0,83 |
| 2296 | 1,92 | 88,7 | 11,2 | 0,82 |
| 2290 | 2,77 | 88,7 | 11,2 | 0,82 |
| 2290 | 2,77 | 88,7 | 11,2 | 0,82 |
| 2291 | 5,44 | 89,3 | 10,5 | 0,77 |

Этмайер и др. [315] с помощью ряда методов показали, что при 3330 К давление азота при диссоциации ZrN_x меняется от 10^{-3} атм для состава $x = 0,35$ до 10 атм для состава $x = 0,50$.

Никольская и др. [276] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области 2100-2450 К исследовали испарение нитрида циркония ZrN_x (где $x = 0,98-0,88$). Работа проводилась с использованием вольфрамовых камер Кнудсена с площадью эффузионных отверстий $0,196 \text{ мм}^2$. Давление пара определяли с помощью калибровки по давлению пара серебра, навеска которого полностью испарялась перед каждым измерением. Результаты измерений приведены в таблице 169 и на рис. 18 (прямая 12). Показано, что ZrN_x не обладает способностью к конгруэнтному испарению в пределах области гомогенности мононитридной фазы. Отмечено, что твердый остаток ZrN_x даже при низких температурах продолжал обедняться азотом. Полученные результаты по давлению пара циркония не могут быть отнесены к определенному составу ZrN_x . Они соответствуют давлению пара металла над двухфазной смесью ($Zr + ZrN$), которая получается при диссоциации ZrN_x за счет накопления в ячейке Кнудсена циркония.

Таблица 169. Давление пар металла над нитридом циркония [276]

| Т, К | Исходное содержание, вес. % | | Время выдержки, сек | Конечное содержание азота, вес. % | Давление, атм | |
|------|-----------------------------|------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | N | O | | | металла | оксида |
| 2330 | 13,1 | 0,1 | 3600 | 11,3 | $2,46 \cdot 10^{-8}$ | нет |
| 2330 | 12,4 | 0,8 | 3600 | 10,75 | $1,21 \cdot 10^{-7}$ | $1,12 \cdot 10^{-5}$ |
| 2330 | 11,9 | 0,31 | 3600 | 11,1 | $8,55 \cdot 10^{-8}$ | $1,04 \cdot 10^{-6}$ |
| 2330 | 10,3 | 0,67 | 5400 | 8,52 | $2,63 \cdot 10^{-7}$ | $3,09 \cdot 10^{-6}$ |
| 2115 | 13,1 | 0,1 | 3600 | 12,8 | $2,74 \cdot 10^{-9}$ | нет |
| 2220 | 13,1 | 0,1 | 3600 | 12,4 | $5,72 \cdot 10^{-9}$ | нет |
| 2330 | 13,1 | 0,1 | 3600 | 11,5 | $2,41 \cdot 10^{-8}$ | нет |
| 2420 | 13,1 | 0,1 | 3600 | 11,1 | $1,24 \cdot 10^{-7}$ | нет |

Ероньян и др. [274, 284, 285, 287, 288] изучили зависимость состава нитридной фазы циркония от равновесного давления азота в области 2480-3670 К и давлений азота (10^{-3} -60 атм). Равновесные препараты получали при изотермических выдержках нитрида циркония при определенном давлении азота до достижения постоянного состава (табл. 170, рис. 18, заштрихованная область 13). Исследования проводили в герметичной водоохлаждаемой камере, выдерживающей давление до 100 атм, в которой находились печь нагрева и измерители давления азота.

Из таблицы 170 следует, что равновесное давление азота в диапазоне составов $ZrN_{0,85}$ - $ZrN_{0,98}$ изменяется на четыре порядка. Показано, что [284], что в неравновесных условиях холодный газ – горячий образец при давлении азота в 1 атм получена температура плавления нитрида циркония $3310 \pm 70 \text{ К}$, однако состав образца далек от стехиометрии. Исследована зависимость температуры плавления ZrN_{1-x} от давления азота в условиях теплового равновесия между газом и поверхностью нитрида, которая

Таблица 170. Экспериментальные результаты исследования равновесия в системе Zr-N [287]

| Т, К | P_{N_2} , атм | Время выдержки, мин | Состав препарата | Т, К | P_{N_2} , атм | Время выдержки, мин | Состав препарата | | |
|----------------------|----------------------|---------------------|---|------|--|---|---|-----|---|
| 2480 | 10 | 30 | ZrN _{0,98} O _{0,019} | 2900 | $3,47 \cdot 10^{-3}$ | 30 | ZrN _{0,822} O _{0,006} | | |
| | 2 | 35 | ZrN _{0,983} O _{0,004} | 2900 | $1,74 \cdot 10^{-3}$ | 30 | ZrN _{0,798} O _{0,004} | | |
| | $2,61 \cdot 10^{-3}$ | 40 | ZrN _{0,945} O _{0,01} | | 10 | 20 | ZrN _{0,974} O _{0,007} | | |
| | $8,7 \cdot 10^{-4}$ | 40 | ZrN _{0,92} O _{0,01} | | 1 | 20 | ZrN _{0,96} O _{0,003} | | |
| 2690 | 10 | 30 | ZrN _{0,984} O _{0,007} | 3110 | 0,33 | 20 | ZrN _{0,93} O _{0,003} | | |
| | 2 | | ZrN _{0,982} O _{0,003} | | 0,2 | 16 | ZrN _{0,915} O _{0,003} | | |
| | 1 | | ZrN _{0,982} O _{0,003} | | $1,28 \cdot 10^{-1}$ | 30 | ZrN _{0,915} O _{0,003} | | |
| | $7,7 \cdot 10^{-2}$ | | ZrN _{0,978} O _{0,007} | | $9,47 \cdot 10^{-2}$ | 20 | ZrN _{0,9} O _{0,003} | | |
| | $2,9 \cdot 10^{-2}$ | | ZrN _{0,955} O _{0,003} | | $6,67 \cdot 10^{-2}$ | 25 | ZrN _{0,898} O _{0,007} | | |
| | $1,02 \cdot 10^{-2}$ | | ZrN _{0,927} O _{0,003} | | $4,6 \cdot 10^{-2}$ | 25 | ZrN _{0,866} O _{0,007} | | |
| | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | | ZrN _{0,914} O _{0,007} | | $3,4 \cdot 10^{-2}$ | 19 | ZrN _{0,849} O _{0,008} | | |
| | $2,61 \cdot 10^{-3}$ | | ZrN _{0,904} O _{0,005} | | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 22 | ZrN _{0,826} O _{0,003} | | |
| | $1,65 \cdot 10^{-3}$ | | ZrN _{0,88} O _{0,007} | | | | 8,7 | 10 | ZrN _{0,961} O _{0,006} |
| | $8,7 \cdot 10^{-4}$ | | ZrN _{0,858} O _{0,007} | | | | 2,5 | 10 | ZrN _{0,948} O _{0,006} |
| | 10 | | 25 | | ZrN _{0,987} O _{0,01} | 3300 | 1,05 | 5 | ZrN _{0,937} O _{0,006} |
| | 2900 | | 2 | | 25 | ZrN _{0,974} O _{0,003} | | 0,5 | 10 |
| $1,3 \cdot 10^{-1}$ | | 37 | ZrN _{0,952} O _{0,006} | | 0,1 | 15 | ZrN _{0,86} | | |
| $7,8 \cdot 10^{-2}$ | | 34 | ZrN _{0,943} O _{0,005} | 3470 | 60 | 15 | ZrN _{0,98} | | |
| $4,28 \cdot 10^{-2}$ | | 30 | ZrN _{0,924} O _{0,004} | | 8 | | ZrN _{0,95} | | |
| $2,9 \cdot 10^{-2}$ | | 26 | ZrN _{0,914} O _{0,003} | | 3 | | ZrN _{0,93} | | |
| $1,47 \cdot 10^{-2}$ | | 30 | ZrN _{0,9} O _{0,004} | 3670 | 60 | ZrN _{0,975} | | | |
| $8,7 \cdot 10^{-3}$ | | 30 | ZrN _{0,872} O _{0,005} | | 30 | ZrN _{0,964} | | | |
| $6,1 \cdot 10^{-3}$ | | 28 | ZrN _{0,863} O _{0,003} | | 20 | ZrN _{0,96} | | | |
| $6,1 \cdot 10^{-3}$ | | 28 | ZrN _{0,847} O _{0,003} | | 10 | ZrN _{0,93} | | | |

достигается многослойным экранированием образца тонкой циркониевой фольгой. Показано, что при давлении азота более 60 атм нитрид плавится конгруэнтно при температуре 3700 ± 70 К, причем состав его соответствовал формуле ZrN_{0,98}O_{0,01} [284]. Отмечено [288], что результаты по исследованию равновесия нитрида циркония с азотом, представленные в виде изотерм (рис. 18, заштрихованная область 13), показывают, что область гомогенности простирается гораздо выше ранее предполагаемой температуры плавления 3250 К. Получена температурно-концентрационная зависимость давления азота в области гомогенности нитрида циркония в виде $RT \ln P(N_2)^{1/2} = -94780 + 22000 \cdot n + 17,77T + RT \ln(n/1-n)$, которая приведена на рис. 18 для состава $n = 0,9$, прямая 16. Изучено [274] влияние давления азота на температуру эвтектического превращения



Исследования проводились при равновесном давлении азота в диапазоне температур 2700-3530 К в высокотемпературной водоохлаждаемой герметичной камере объемом 0,5 л. Давление азота контролировалось манометрически. В таблице 171 и на рис. 18 (прямая 17) приведены экспериментальные результаты.

Таблица 171. Рассчитанные равновесные составы нитрида циркония для эвтектического превращения [274]

| Экспериментальные равновесные давления азота, ат | Температура эвтектического превращения, К | Состав нитрида N/Zr (расч.) |
|--|---|-----------------------------|
| 1 | 3530 | 0,866 |
| 0,17 | 3300 | 0,858 |
| $2,3 \cdot 10^{-2}$ | 3100 | 0,832 |
| $6,4 \cdot 10^{-3}$ | 3000 | 0,825 |
| $2,66 \cdot 10^{-3}$ | 2890 | 0,813 |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 2860 | 0,812 |
| $6,3 \cdot 10^{-4}$ | 2760 | 0,80 |
| $2,6 \cdot 10^{-4}$ | 2700 | 0,79 |

Результаты исследования представлены в виде уравнения $\ln P(N_2)_{\text{атм}} = -41600/T + 11,80$.

Куликов [26] расчетным методом при конгруэнтной диссоциации ZrN при температуре 2300 К приводит давление (P, атм) $\lg P(\text{Zr}) = 6,49$; $\lg P(N_2) = 6,79$ (рис. 18, точки 8, 9).

Батес и др. [1166, 1167] изучили электронный эмиссионный спектр нитрида циркония (ZrN).

Баланкин и др. [286] методом Лангмюра исследовали зависимость скорости испарения нитрида циркония от времени в области температур 2100-2430 К. Наблюдалось снижение скорости испарения образцов при изотермической выдержке, которое обязано изменением состава в связи с диссоциацией нитрида и преимущественно потерей азота. В работе [286] установили, что при температурах выше 2350 К в образце после испарения нитрида циркония присутствует вторая фаза, это твердый раствор азота в цирконии.

Хромовым и др. [292] была предложена установка по определению давлений диссоциации нитридов в области их гомогенности. В основе метода лежит сочетание интегрального эффузионного метода Кнудсена с масс-спектром типа омегатрон. На данной установке проведены исследования испарения нитрида циркония состава $ZrN_{0,96}$ в диапазоне температур 1700-2300 К. Материалом тигля является $ZrN_{0,54}$, находящийся на нижней границе области гомогенности. Подтверждено, что взаимодействие между $ZrN_{0,96}$ и $ZrN_{0,54}$ не наблюдается.

Андриевский [268] приводит обзор литературы (103 наименования) по состоянию исследований, посвященных свойствам нитридов переходных металлов. Для нитрида циркония приведены диаграмма состояния, температура плавления в зависимости от давления азота. Для состава $ZrN_{0,9}$ при $P(N_2) = 1000-5000$ атм $T_{\text{пл}} = 3230 \pm 30$ К.

Хеффманом и др. [604] методом осаждения из газовой фазы, содержащей амидные комплексы, при температурах 470-670 К в присутствии NH_3 в среде газа-носителя гелия выращены Zr_3N_4 -пленки толщиной от 500 до 5000 Å. Толщина пленки, их состав и скорость роста определялись методом спектрометрии обратного резерфордского рассеяния. Zr_3N_4 получен в виде стехиометрической фазы, состоящей из небольших микрокристаллитов.

Дзюиллермет и др. [1064] расчетными методами определили энтальпию образования молекулы нитрида циркония $\text{ZrN}_{(г)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}(\text{ZrN}) = -370,4 \pm 3$ кДж/моль.

Роговой [690] провел расчет потенциалов химической связи цирконий-азот в моонитриде титана. Сделан вывод, что связь в ZrN в целом включает и ионную составляющую, а Zr-N -связь носит ковалентно-металлический характер. При уменьшении содержания азота в ZrN_x ($x = 0,996-0,891$) повышается металлическая и снижается ионная составляющая связи.

Стампл и др. [725] расчетными методами, теоретически исследовали модули упругости, энтальпию образования, энергию сцепления, объемные зонные структуры и плотности состояния моонитрида циркония. Для энтальпии образования ZrN с использованием различных методов расчета и различных структур получены две величины: 368 и 432 кДж/моль.

Страка [835] теоретическими методами оценил возможность существования стабильной молекулы N_6 в кластере ZrN_6 . Изучена гипотетическая реакция образования молекулы ZrN_6 по схеме



Энтальпия реакции 13 составила 422 кДж/моль. Прочности химических связей между N-N и Zr-N оценены в 589 и 888 кДж/моль. Прочность химической связи между атомами азота в N_6 составила 552 кДж/моль.

Гаглиарди и др. [824] теоретическим расчетным методом показали, что сложный нитрид циркония N_5ZrN_7 может быть стабилен. Приведены рисунки 25-и возможных структур, и дан ряд термодинамических параметров.

Хао и др. [759] из первых принципов теоретически исследовали электронные, упругие и термодинамические свойства нитрида циркония под высоким давлением $2 \cdot 10^6$ атм.

Система гафний-азот

В системе гафний-азот в конденсированном состоянии существуют нитриды HfN , Hf_2N , HfN_{1-x} , Hf_3N_2 , Hf_2N_3 [58, 62, 268, 735]. Температура плавления HfN равна 3660 ± 50 К [62, 268, 315]. Предложен ряд методов получения нитридов гафния [601, 620, 1102, 1103, 1168, 1169, 1353]. В работе [735] получен новый нитрид гафния Hf_3N_4 с высокой прочностью. Нитрид гафния получали горячим прессованием в обогреваемой лазером печи с использованием алмазного пуасона при давлении сжатием до $1,8 \cdot 10^5$ атм и температуре 3000 К. Кубическая структура синтезированного Hf_3N_4 отличается очень высокой восьмерной координацией катионов гафния. Джин

и др. [1269] из первых принципов (при давлении $2,4 \cdot 10^{+5}$ атм) расчетными методами получили стабильные нитриды гафния (HfN_{10}).

Шинкевич и др. [803] синтезировали нитриды гафния при горении в воздухе нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами гафния.

Испарение Hf

Пар над $\text{Hf}_{(г,ж)}$ состоит в основном из атомов $\text{Hf}_{(г)}$. Давление пара гафния при комнатной температуре (298 К) составляет $2,8 \cdot 10^{-102}$ атм; в точке плавления (2506 К) давление пара равно $1,34 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 4973 К. Заметно гафний начинает испаряться при температурах выше 2800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже (рис. 19).

| T, К | 2800 | 2900 | 3000 | 3100 | 3200 | 3300 | 3400 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Hf}) \cdot 10^4$, атм | 0,246 | 0,512 | 1,273 | 2,665 | 5,339 | 10,21 | 18,28 |
| $\Delta H_{\text{в,г}}^\circ$, кДж/моль | 574,8 | 573,5 | 572,2 | 571,0 | 569,8 | 568,6 | 567,4 |

Примечание: $\Delta H_{\text{s,0}}^\circ(\text{Hf}_{(г)}) = 621,4$ кДж/моль [27].

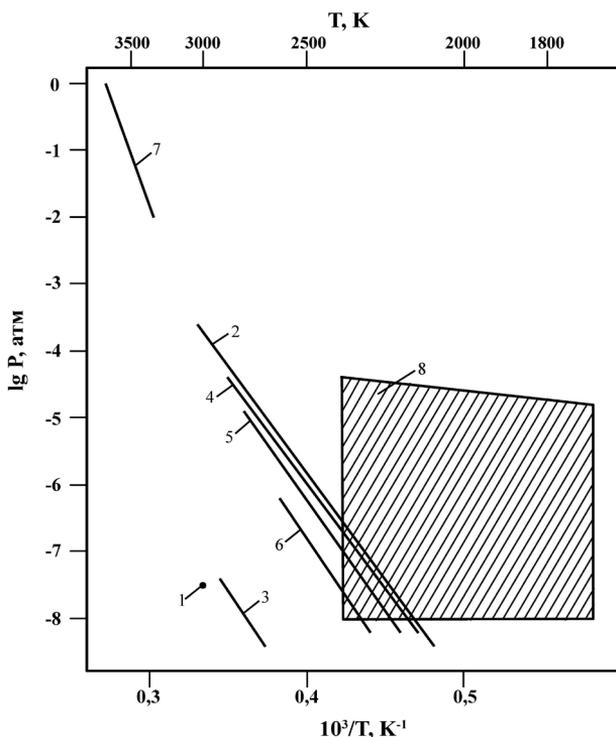


Рис. 19. Температурная зависимость давления пара над нитридами гафния: 1. $P(\text{HfN})$ над HfN , расчет [25]; 2. $P^0(\text{Hf})$ над Hf [27]; 3. $P(\text{HfN})$ над HfN , расчет [26]; 4. $P(\text{Hf})$ над HfN , расчет [26]; 5. $P(\text{N}_2)$ над HfN , расчет [26]; 6. $P(\text{N}_2)$ над HfN , расчет [86]; 7. $P(\text{N}_2)$ над HfN [275]; 8. $P(\text{N}_2)$ над HfN_x , (заштрихованная область изотерма давления азота от 1490 до 2356 К, состав изменялся от $x = 0,45$ до $x = 0,50$) [293].

Скорость испарения гафния (W) при комнатной температуре составляет $96,084 \cdot 10^{-102}$, в точке плавления (2506 К) становится равной $15,857 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (4973 К) достигает $8,400 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения гафния в области температур 2800-3400 К выражается уравнением $\lg W = -29299/T + 6,91$.

Испарение и диссоциация нитридов гафния в системе гафний-азот

Киблер и др. [293] исследовали изотермы равновесного давления пара азота при диссоциации моонитрида гафния в интервале температур 1490-2356 К. Было показано, что существует сильная зависимость устойчивости нитрида гафния от равновесного давления азота. В таблице 172 и на рис. 19 (заштрихованная область 8) приведены изотермы равновесного давления пара азота над моонитридом гафния (HfN_x) разного состава. Видно, что с увеличением доли азота в нитриде равновесное давление азота над нитридом увеличивается.

Таблица 172. Изотермы давления азота [293]

| Т, К | $-\lg P(\text{N}_2)$ (атм) | Состав (x) | Т, К | $-\lg P(\text{N}_2)$ (атм) | Состав (x) |
|------|----------------------------|------------|------|----------------------------|------------|
| 1490 | 8,0 | 0,498 | 1931 | 7,9 | 0,480 |
| 1490 | 7,0 | 0,500 | 1931 | 7,0 | 0,490 |
| 1490 | 6,0 | 0,503 | 1931 | 4,0 | 0,500 |
| 1601 | 8,0 | 0,496 | 2031 | 7,6 | 0,450 |
| 1601 | 7,0 | 0,498 | 2031 | 7,2 | 0,470 |
| 1601 | 6,0 | 0,500 | 2031 | 6,0 | 0,490 |
| 1715 | 8,0 | 0,496 | 2133 | 6,9 | 0,450 |
| 1715 | 7,0 | 0,497 | 2133 | 6,5 | 0,470 |
| 1715 | 5,0 | 0,500 | 2133 | 5,1 | 0,490 |
| 1823 | 8,0 | 0,490 | 2238 | 6,0 | 0,458 |
| 1823 | 7,0 | 0,496 | 2238 | 5,6 | 0,470 |
| 1823 | 6,0 | 0,497 | 2238 | 5,2 | 0,480 |
| 1823 | 5,0 | 0,499 | 2356 | 5,2 | 0,455 |
| | | | 2356 | 5,0 | 0,465 |
| | | | 2356 | 4,3 | 0,480 |

Фесенко и др. [86] рассчитали равновесные давления азота над нитридом гафния стехиометрического состава, которые приведены ниже и на рис. 19, прямая 6.

| Т, К | 2000 | 2100 | 2200 |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| $P(\text{N}_2)$ (атм) | $5,96 \cdot 10^{-11}$ | $4,54 \cdot 10^{-10}$ | $2,87 \cdot 10^{-9}$ |

Нами экстраполированы эти результаты до температур 2500 К (рис. 19).

Куликов [26] расчетным методом получил парциальные давления пара $\text{HfN}_{(r)}$, $\text{Hf}_{(r)}$, $\text{N}_{2(r)}$ при диссоциации $\text{HfN}_{(r)}$, которые приведены ниже (P, атм) и на рис. 19, прямые 3, 4, 5.

| T, K | 2153 | 2016 | 2500 | 3000 |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| P(HfN) | $1,64 \cdot 10^{-12}$ | $7,9 \cdot 10^{-14}$ | $1,3 \cdot 10^{-9}$ | $1,03 \cdot 10^{-6}$ |
| P(Hf) | $1,08 \cdot 10^{-8}$ | $9,45 \cdot 10^{-10}$ | - | - |
| P(N ₂) | $5,45 \cdot 10^{-9}$ | $4,75 \cdot 10^{-10}$ | $1,75 \cdot 10^{-6}$ | $8,8 \cdot 10^{-4}$ |

Гингерич [290, 560] расчетным методом, с использованием энтальпии сублимации гафния $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Hf}_{(r)}) = 619 \pm 4$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида гафния $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HfN}_{(r)}) = -369 \pm 3$ кДж/моль, определил энтальпию атомизации $\text{HfN}_{(r)}$ равную 1460 ± 20 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



$\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{HfN}_{(r)}) = 869 \pm 50$ кДж/моль, энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(\text{HfN}) = 589$ кДж/моль и энтальпию образования $\text{HfN}_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HfN}_{(r)}) = 502 \pm 50$ кДж/моль. Это позволило нам оценить давление пара молекул $\text{HfN}_{(r)}$, $\text{Hf}_{(r)}$, $\text{N}_{2(r)}$ при диссоциации нитрида гафния [25].

Нами расчетным методом с использованием энтальпии сублимации для реакции



равной $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{HfN}_{(r)}) = 869 \pm 50$ кДж/моль и оценкой приведенной энергией Гиббса $\Phi(\text{HfN}_{(r)}) = 65,71$ э.е., $\Phi(\text{HfN}_{(r)}) = 27,7$ э.е. для реакции 17 и равной $\Delta\Phi_{T}^{\circ}(17) = 35$ э.е. по соотношению $\lg P = -(\Delta H_{s,298}^{\circ} - T \cdot \Delta\Phi_{T}^{\circ}(17))/4,576T$ для температуры 3000 К получено давление пара молекул $\text{HfN}_{(r)}$ над $\text{HfN}_{(r)}$: $P(\text{HfN}_{(r)}) = 3,2 \cdot 10^{-8}$ атм (рис. 19, точка 1).

Никольская и др. [275, 276] исследовали характер испарения в вакууме с открытой поверхности нитрида гафния. Результаты химического и рентгеноструктурного анализа исследуемых образцов представлены в таблице 173. Образцы, изготовленные методами порошковой металлургии, имели форму цилиндрических прутков диаметром 2 мм; изготовленные химическим газофазным осаждением или азотированием имели соответственно форму полых трубок диаметром 6-8 мм, толщиной 1-1,5 мм или плоских полос шириной 5-8 мм и толщиной 100-150 мкм. Длина всех образцов –

30-40 мм. Данные таблицы 173 свидетельствуют о том, что образцы, полученные методами порошковой металлургии, имеют значительные примеси оксидов и вследствие этого завышенные параметры решетки, в особенности это относится к нитриду циркония. Методика исследования испарения нитридов заключалась в осуществлении длительных изотермических выдержек исходных сплавов в вакууме и определении результирующего изменения их химического и фазового составов.

Таблица 173. Химический и фазовый состав исследуемого нитрида гафния [275, 276]

| Нитрид | Содержание, вес.% | | | X в HfN_x | Параметр решетки, Å | Метод изготовления |
|----------------|-------------------|----------|--------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | Азот | Кислород | Углерод | | | |
| HfN_x | 10,3 | 0,67 | He обнаружен | 0,75 | 4,582 | |
| | 7,1 | 0,33 | | 0,97 | 4,510 | ХГО |
| | 5,9 | 0,48 | | 0,80 | 4,507 | Методы порошковой металлургии |

В работе [276] описано поведение нитрида гафния при свободном испарении в вакууме: при остаточном давлении в системе $1 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-10}$ атм нитрид гафния теряет азот до состава соответствующей нижней границе области гомогенности. При этом наблюдалось плавление по поверхности образца, при низкой температуре (около 2370 К), которая соответствовала перитектической реакции



а при более высоких температурах – границе твердой и жидкой фаз. Показано, что испарение нитрида гафния с открытой поверхности в вакууме происходит инконгруэнтно с предпочтительной потерей азота.

Этмайер и др. [315] с помощью ряда методов показали, что при 3500 К давление азота при диссоциации HfN_x меняется от 10^{-1} атм для состава $x = 0,45$ до 10 атм для состава $x = 0,49$.

Ероньян и др. [275, 288] исследовали влияние давления азота на температуру инконгруэнтного плавления HfN_x . Исследования проводились в герметичной водоохлаждаемой камере при давлениях 10^{-2} – 100 атм. Нагрев образцов до 3270 К обеспечивался с помощью трубчатого вольфрамового нагревателя. До более высоких температур образцы из нитрида гафния нагревались прямым пропусканием электрического тока. Давление азота в камере измерялось дифференциальными (10^{-2} - 10^{-1} атм) и мембранными (10^{-1} -100 атм) манометрами (см. рис. 19, прямая 7). Образцы из нитрида гафния представляли собой азотированные прутки йодидного гафния. В камере устанавливалось и поддерживалось определенное давление азота, при котором температура образца поднималась до 2770 К не быстрее 50° в минуту до появления первой жидкой капли нитрида. Таким образом измерялась температура плавления нитрида гафния в диапазоне 10^{-2} – 80 атм давлений азота. В работе [275] установлено, что нитрид гафния при 80 атм азота плавится инконгруэнтно при 4080 ± 80 К. Температура конгруэнтного плавления моонитрида гафния составляет 4273-4373 К.

Рам и др. [1121] с помощью инфракрасного спектрометра наблюдали электронный спектр эмиссии молекул HfN. Молекулы нитрида гафния (HfN) были получены с помощью лампы с полым катодом из гафния в потоке азота. Определены частоты колебания на разных уровнях в молекуле HfN.

Стампфл и др. [725] с использованием расчетных методов, теоретически исследовали модули упругости, энтальпию образования, энергию сцепления, объемные зонные структуры и плотности состояния мононитрида гафния. Для энтальпии образования HfN получена величина $\Delta H_f^\circ(\text{HfN}_{(г)}) = 398$ кДж/моль.

Страка [835] теоретически оценил возможность существования стабильного соединения N_6 в кластере HfN_6 . Изучена гипотетическая реакция образования молекулы HfN_6 по схеме



Энтальпия реакции 19 составила 497 кДж/моль. Прочности химических связей между N-N и Hf-N оценены в 592 и 885 кДж/моль. Прочность химической связи между атомами азота в N_6 составила 552 кДж/моль.

Зхао и Ву [1139] методами расчета получили для $\text{HfN}_{(г)}$ энтальпию образования $\text{HfN}_{(г)}$ равную 300 кДж/моль.

Гаглиарди и др. [824] расчетным методом, теоретически показали, что сложный нитрид гафния N_3HfN_7 может быть стабилен. Приведены 25 возможных структур и дан ряд термодинамических параметров.

Чен и др. [898] провели теоретическое изучение структурного фазового перехода и упругости HfN при повышенном давлении до 10^6 атм.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов титана, циркония и гафния

В системах Me-N нитриды элементов IV подгруппы испаряются: 1) над системой Ti-N в виде газообразных атомов, молекул Ti, N_2 , TiN; 2) над системой Zr-N в виде газообразных молекул и атомов $\text{N}_{2(г)}$, $\text{Zr}_{(г)}$, $\text{ZrN}_{(г)}$; 3) над системой Hf-N в виде газообразных атомов и молекул $\text{N}_{2(г)}$, $\text{Hf}_{(г)}$, $\text{HfN}_{(г)}$. Ниже приведены энтальпии атомизации и образования газообразных молекул TiN, ZrN, HfN.

| Молекула | $\Delta H_{\text{ат.0}}^\circ$ | $\Delta H_{\text{г.0}}^\circ$ |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| $\text{TiN}_{(г)}$ | 514 | 426 |
| $\text{ZrN}_{(г)}$ | 560 | 516 |
| $\text{HfN}_{(г)}$ | 589 | 550 |

Оцененное давление пара молекул $\text{MeN}_{(г)}$ над $\text{MeN}_{(г)}$ (Me-Ti, Zr, Hf) приведено ниже.

| T, K | 2070 | 2500 | 2500 |
|--------|--|--|---|
| P, атм | $2,8 \cdot 10^{-8} (\text{TiN}_{(г)})$ | $6,7 \cdot 10^{-9} (\text{ZrN}_{(г)})$ | $1,3 \cdot 10^{-10} (\text{HfN}_{(г)})$ |

Глава 11. Давление и состав пара над нитридами ванадия, ниобия, тантала

Система ванадий-азот

В системе ванадий-азот в конденсированном состоянии установлено существование двух промежуточных фаз: 1) β - V_2N_{1-y} с областью гомогенности от 29 до 31% (ат), 2) δ - VN_{1-x} с областью гомогенности со стороны азота 50% ат. N, а со стороны ванадия сильно зависит от температуры и колеблется от 37,5% ат. N при 1700 °С и 44,0% ат. N при 700 °С [62, 188, 310, 500, 1080]. Найдены субстехиометрические нитриды $VN_{0,89}$, $VN_{0,73}$, $VN_{0,996}$, $VN_{0,72}$ [591, 595, 899, 1055, 1411, 1413]. В работе [316] расчетным методом исследовали стабильность некоторых фаз нитридов ванадия, как V_2N_2 , V_4N_4 , V_4N_3 , V_8N_6 , $V_{16}N_{12}$, $V_{32}N_{24}$, $V_{32}N_{28}$, $V_{32}N_{30}$ и других.

Фикс и др. [604], используя реакцию взаимодействия аммиака с органическими соединениями, содержащими атомы ванадия, получили тонкие пленки нитрида ванадия VN.

Фабиан и др. [1223] получали нитрид ванадия в жидком аммиаке (-50 °С) с последующим медленным нагреванием до 600 °С.

Чен и др. [245] синтезировали нитрид ванадия при комнатной температуре в результате реакции между VCl_4 и $NaNH_2$.

Испарение V

Пар над $V_{(г,ж)}$ состоит из $V_{(г)}$. Давление пара ванадия при комнатной температуре (298 К) составляет $2,44 \cdot 10^{-83}$ атм; в точке плавления (2220 К) давление равно $4,5 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 3674 К. Заметно ванадий начинает испаряться при температурах выше 2200 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже (рис. 20, прямая 18).

| T, K | 2200 | 2300 | 2400 | 2500 | 2600 | 2700 | 2800 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(V) \cdot 10^4$, атм | 0,351 | 1,11 | 3,11 | 8,01 | 19,32 | 43,13 | 90,61 |
| $\Delta H_{v,0}^\circ$, кДж/моль | 501,7 | 476,6 | 474,6 | 472,6 | 470,5 | 468,5 | 466,4 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(V_{(г)}) = 513,51$ кДж/моль [27, 302].

Скорость испарения ванадия (W) при комнатной температуре составляет $44,731 \cdot 10^{-83}$, в точке плавления (2220 К) становится равной $30,225 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (3674 К) достигает $5,221$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения ванадия в области температур 2200-2800 К описывается уравнением $\lg W = -24220/T + 7,38$.

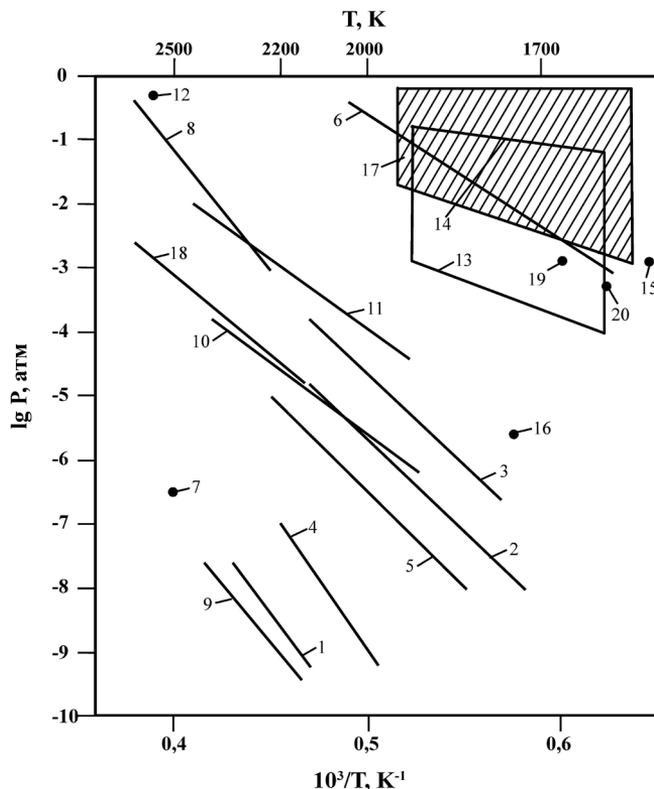


Рис. 20. Температурная зависимость давления пара над нитридами ванадия:

1. P (VN), над ($V_{2,15}N-V$), расчет [26]; 2. P (V), над ($V_{2,15}N-V$), расчет [26];
3. P (N_2), над ($V_{2,15}N-V$), расчет [26]; 4. P (VN), над ($VN-V_{2,15}N$), расчет [26];
5. P (V), над ($VN-V_{2,15}N$), расчет [26]; 6. P (N_2), над ($VN-V_{2,15}N$), расчет [26];
7. P (VN) над $VN_{(r)}$, расчет [25]; 8. P (N_2) над V_3N , расчет [314];
9. P (VN) над $VN_{(r)}$, метод масс-спектрометрии [302];
10. P (V) над $VN_{(r)}$, метод масс-спектрометрии [302];
11. P (N_2) над $VN_{(r)}$, метод масс-спектрометрии [302]; 12. P (N_2) [315];
13. P (N_2) над $VN_{0,43}$ [300]; 14. P (N_2) над $VN_{0,72}$ [300]; 15. P (N_2), 1544 K [72];
16. P (N_2) [303]; 17. P (N_2), состав нитридов VN_x ($x = 0,6-0,9$) [301]; 18. P^0 (V) над $V_{(ж)}$ [27];
19. P (N_2), состав 0,33-0,37 ат% N [305]; 20. P (N_2), состав 0,24-0,30 ат.% N [305].

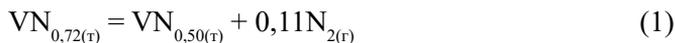
Испарение и диссоциация нитридов в системе ванадий-азот

Впервые Сладе и др. [72] манометрически измерили равновесное давление азота в закрытой камере над разогретым ванадием, напуская в камеру азот. Отмечено, что равновесное давление азота при температуре 1476 К составило $2,63 \cdot 10^{-4}$ атм, а при 1544 К составило $1,97 \cdot 10^{-3}$ атм (рис. 20, точка 15).

Туркдоган и др. [480] установили, что нитрид стехиометрического состава ($VN_{1,00}$) неустойчив при повышенной температуре, атмосферном давлении азота и при 1170 К теряет 1% азота, а при 1670 К – 4% азота.

Брауэр и др. [300] на основании анализа синтезированных образцов исследовали области существования промежуточных фаз в системе

ванадий-азот. Показано, что область гомогенности моонитрида ванадия простирается от состава $VN_{0,72}$ до $VN_{1,00}$. Для состава $VN_{0,72}$ в области 1573-1873 К проведено исследование по определению давления азота при диссоциации препарата. Нитрид азота нагревали в кварцевом реакторе, а давление азота измерялось манометром. Диссоциация нитрида протекала по реакции



Из рисунка работы [300] следует, что давление азота при диссоциации нитрида ванадия состава $VN_{0,72(r)}$ изменялось при 1613 К от $7,9 \cdot 10^{-2}$ атм до $1,25 \cdot 10^{-1}$ атм при 1925 К (рис. 20), а для состава $VN_{0,43(r)}$ изменялось при температуре 1613 К от $1,3 \cdot 10^{-4}$ атм до $1,3 \cdot 10^{-3}$ атм при 1923 К (рис. 20, область 13-14).

Гингерич [290] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации ванадия $\Delta H_{s,298}^{\circ}(V_{(r)}) = 517,7 \pm 1$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида ванадия $\Delta H_{f,298}^{\circ}(VN_{(r)}) = -216,9 \pm 10$ кДж/моль определил энтальпию атомизации $VN_{(r)}$ равную 1203 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



$\Delta H_{s,298}^{\circ}(VN_{(r)}) = 719 \pm 80$ кДж/моль, энтальпию образования $VN_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(VN_{(r)}) = 502 \pm 80$ кДж/моль, энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(VN) = 485$ кДж/моль.

Шурик и др. [303] гравиметрическим методом изучали равновесные состояния моонитрида ванадия в интервале 1473-1748 К при давлении азота до 1 атм. Согласно выполненным рентгеновским анализам, область гомогенности моонитридной фазы ванадия простирается от состава $VN_{0,71}$ до $VN_{1,00}$. Получено уравнение концентрационно-температурной зависимости давления диссоциации моонитрида ванадия в виде

$$0,5 \lg P(N_2) = 0,675 - 2650/T \cdot (4,20 + 4748/T) \cdot (N_x/(1 - N_x)) + \lg(N_x/(1 - 2N_x)),$$

где N_x – атомная доля азота в нитриде.

При температуре 1750 К давление азота составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ атм (рис. 20, точка 16). В другой работе [305] Шурик и др. провели измерения равновесного давления азота вблизи верхней границы области гомогенности β - V_2N , это в интервале концентраций азота в нитриде от 24 до 37 ат.% при 1623 К и 1673 К. Исследования проводили методом гравиметрии, когда образец металлического ванадия в виде порошка нагревали в атмосфере высокочистого азота до заданной температуры. При этом азот поглощается образцом и образуется нитридная фаза, которая быстро охлаждается с целью фиксирования высокотемпературной β - V_2N фазы. Результаты исследований

измерений равновесных давлений азота над $\beta\text{-V}_2\text{N}$ приведены в работе [305] графически, которые нами приведены в виде таблицы 174 и на рис. 20 (точки 19 и 20).

Таблица 174. Равновесное давление азота над $\beta\text{-V}_2\text{N}$ [305]

| 1623 К | | | | |
|----------------------------------|------|-------|------|------|
| ат.% N | 0,24 | 0,26 | 0,28 | 0,30 |
| $P(\text{N}_2) \cdot 10^4$, атм | 5,9 | 5,9 | 5,9 | 5,9 |
| 1673 К | | | | |
| ат.% N | 0,33 | 0,335 | 0,36 | 0,37 |
| $P(\text{N}_2) \cdot 10^3$, атм | 1,17 | 1,35 | 1,38 | 1,41 |

Приведенные в таблице 174 изотермы давления диссоциации гексагонального нитрида ванадия показывают, что при концентрации азота в твердой фазе меньше 31,5 ат.% азота и больше 33 ат.% азота давление постоянно, что характерно для гетерогенного двухфазного равновесия. Найдено, что в твердой фазе в интервале концентраций 26-33 ат.% азота содержится только $\beta\text{-V}_2\text{N}_{(r)}$ с гексагональной решеткой.

Кожеуров и др. [301, 304, 306, 307, 309, 463, 483] в области температур 1570-1920 К исследовали зависимость равновесного давления азота при диссоциации нитрида ванадия от состава и температуры (табл. 175, заштрихованная область 17). Работа проводилась на установке с микровесами непрерывного взвешивания и давлении азота $6,5 \cdot 10^{-4}$ до 1 атм. Установление равновесного состояния проверялось путем достижения равновесия как со стороны диссоциации нитрида ванадия, так и со стороны его азотирования, т.е. при откачке и напуске азота в условиях повышения и понижения температуры. В результате была получена зависимость между упругостью диссоциации и составом нитрида ванадия при постоянной температуре в виде $\lg P_{\text{N}_2}^0 - 2 \lg(x_0/(1-x_0)) = A_0 + [(4x_0^2 - 1)/4x_0^2] \cdot A_1 + (2x_0 - 1)A_2$. Ниже представлены значения коэффициентов уравнения в принятом интервале температуры опытов [304]:

| t, °C | 1300 | 1350 | 1400 | 1450 | 1500 | 1550 | 1600 | 1650 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A_0 | -5,891 | -5,175 | -4,685 | -4,143 | -3,612 | -3,193 | -2,810 | -2,430 |
| A_1 | 2,538 | 1,642 | 1,280 | 0,751 | 0,231 | -0,265 | -1,059 | -1,407 |
| A_2 | 2,475 | 2,760 | 2,852 | 3,063 | 3,201 | 3,605 | 4,186 | 4,352 |

Найдено, что с повышением температуры нижняя граница области гомогенности смещается в сторону более низких значений x. Состав $\text{VN}_{0,72}$ по данным работы [301] соответствует гомогенному моонитриду. На рис. 20 и в таблице 175 показана заштрихованная область 17 давления диссоциации VN_x в зависимости от температуры и состава $\text{VN}_{0,55} - \text{VN}_{0,9}$.

Фарбер и др. [302, 348] методом высокотемпературной масс-спектрометрии и методом Кнудсена в области температур 1900-2412 К исследовали испарение моонитрида ванадия ($\text{VN}_{(r)}$) и чистого ванадия. Испарение проводилось из вольфрамовых эффузионных камер длиной 25 мм, диаметром 6,8 мм и с диаметром эффузионного отверстия 0,75 мм. В парогазовой фазе

над $VN_{(т)}$ найдены ионы VN^+ , V^+ , N_2^+ , а над $V_{(т,ж)}$ – ионы V^+ . Давления пара над твердым ванадием, полученные методом Кнудсена, приведены в таблице 176 и на рис. 20.

Таблица 175. Равновесное давление азота над нитридом ванадия при различных температурах и концентрации азота (ат.%) в ванадии [301]

| Т, К | с(N ₂), ат.% | | | |
|------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| | P(N ₂), атм | | | |
| 1573 | - | $9,5 \cdot 10^{-4}$ | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | $7,3 \cdot 10^{-1}$ |
| 1623 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $7,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-1}$ |
| 1673 | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | $9,3 \cdot 10^{-2}$ | - |
| 1723 | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | $3,3 \cdot 10^{-1}$ | - |
| 1773 | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | $5,3 \cdot 10^{-2}$ | $7,3 \cdot 10^{-1}$ | - |
| 1823 | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | $8,3 \cdot 10^{-2}$ | $9,3 \cdot 10^{-1}$ | - |
| 1873 | $9,9 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-1}$ | 1,3 | - |
| 1923 | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | $3,3 \cdot 10^{-1}$ | 4,3 | - |

Таблица 176. Испарение твердого ванадия [302]

| Т, К | Время испарения, мин | Потеря веса, мг | P(V)·10 ⁶ , атм |
|------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| 2092 | 180 | 0,38 | 8,5 |
| 2112 | 180 | 0,46 | 10,0 |

Результаты по испарению твердого и жидкого ванадия с помощью масс-спектрометрического метода приведены в таблице 177 и на рис. 20 (прямые 9, 10, 11).

Таблица 177. Термодинамические данные для теплоты сублимации и испарения для ванадия [302]

| Т, К | Относительная интенсивность | P·10 ⁶ , атм (V _(т)) | log K _p | ΔH _{s,2178} средняя, кДж/моль |
|---|-----------------------------|---|--------------------|--|
| 1900 | 2 | 0,451 | -6,346 | 497 ± 1 |
| 1952 | 4,5 | 1,06 | -5,975 | |
| 1982 | 7 | 1,65 | -5,783 | |
| 2000 | 9 | 2,16 | -5,666 | |
| 2054 | 18 | 4,38 | -5,359 | |
| 2108 | 40 | 10,0 | -5,000 | |
| 2155 | 75 | 19,0 | -4,722 | |
| P·10 ⁴ , атм (V _(ж)) | | | | ΔH _{v,2178} средняя, кДж/моль |
| 2198 | 128 | 0,333 | -4,478 | 479 ± 2 |
| 2266 | 312 | 0,839 | -4,076 | |
| 2302 | 378 | 1,03 | -3,988 | |
| 2356 | 600 | 1,68 | -3,775 | |
| 2380 | 800 | 2,25 | -3,648 | |
| 2412 | 1148 | 3,28 | -3,484 | |

При калибровке масс-спектрометра использовали стандарт в виде испарения чистого ванадия (табл. 176). Величины по энтальпиям сублимации и испарения ванадия по масс-спектрометрическим результатам и методу Кнудсена приведены в таблице 178.

Таблица 178. Энтальпии сублимации и испарения твердого и жидкого ванадия [302]

| Энтальпия, кДж/моль | II закон | | III закон | |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| | Метод масс-спектрометрии | Метод масс-спектрометрии | Метод Кнудсена | Метод Кнудсена |
| $\Delta H_{s,2178}$ | $495,8 \pm 6$ | $496,8 \pm 1$ | - | - |
| $\Delta H_{s,298}^{\circ}$ | $513,3 \pm 6$ | $514,2 \pm 1$ | $515,4$ | $515,4$ |
| $\Delta H_{v,2178}$ | $477,4 \pm 15$ | $478,9 \pm 2$ | - | - |

С помощью III закона (табл. 178) определена теплота сублимации ванадия $\Delta H_{s,298}^{\circ}(V_{(r)}) = 515,4$ кДж/моль. В результате исследований в работе [302] показано, что испарение ванадия и нитрида ванадия происходит по реакциям

$$V_{(r)} = V_{(r)} \quad (5)$$

$$V_{(ж)} = V_{(r)} \quad (6)$$

$$VN_{(r)} = VN_{(r)} \quad (7)$$

$$VN_{(r)} = V_{(r)} + 1/2N_{2(r)} \quad (8)$$

$$VN_{(r)} = V_{(r)} + 1/2N_{2(r)} \quad (9)$$

Для реакции 7-9 получены экспериментальные результаты по парциальным давлениям пара молекул $V_{(r)}$, $VN_{(r)}$, $N_{2(r)}$, с помощью которых с использованием III закона определены теплоты реакций 7, 8, 9. В таблице 179 приведены энтальпии реакции 7, 8, полученные с помощью III закона термодинамики [302].

$$VN_{(r)} = V_{(r)} + 1/2N_{2(r)} \quad (10)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(10) = 752 \pm 5 \text{ кДж/моль}$$

$$VN_{(r)} = VN_{(r)} \quad (11)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(11) = 749,9 \pm 6 \text{ кДж/моль}$$

$$VN_{(r)} = V_{(r)} + 1/2N_{2(r)} \quad (12)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(12) = 8,86 \pm 8 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 179. Термодинамические характеристики реакций 7, 8 [302]

| Т, К | Реакция 7 | | | Реакция 8 | | |
|------|------------|--|-------------------------------------|------------|--|-------------------------------------|
| | $\log K_p$ | $-\Delta[(G_r - H_{298})/T],$ калК ⁻¹ моль ⁻¹ | $\Delta H_{298}^\circ,$ кДж/моль | $\log K_p$ | $-\Delta[(G_r - H_{298})/T],$ калК ⁻¹ моль ⁻¹ | $\Delta H_{298}^\circ,$ кДж/моль |
| 1900 | -11,59 | 41,40 | Средняя 749,9 ± 6 | -8,63 | 55,35 | Средняя 752 ± 4 |
| 1952 | -11,01 | 41,20 | | -8,02 | 55,00 | |
| 1982 | -10,71 | 40,98 | | -7,81 | 54,90 | |
| 2000 | -10,58 | 40,70 | | -7,62 | 55,40 | |
| 2054 | -10,18 | 41,06 | | -7,27 | 54,85 | |
| 2108 | -9,89 | 41,06 | | -6,75 | 55,06 | |
| 2155 | -9,39 | 40,90 | | -6,33 | 54,82 | |
| 2198 | -9,04 | 40,89 | | -5,97 | 55,00 | |
| 2266 | -8,58 | 40,54 | | -5,40 | 54,68 | |
| 2302 | -8,29 | 40,50 | | -5,24 | 54,73 | |
| 2356 | -7,81 | 40,40 | | -4,86 | 54,81 | |
| 2380 | -7,73 | 40,50 | | -4,74 | 54,61 | |
| 2412 | -7,53 | 40,30 | | -4,56 | 54,50 | |

Таблица 180. Термодинамические характеристики реакции 9 [302]

| Т, К | $P_V \cdot 10^5,$ атм | $P_{N_2} \cdot 10^4,$ атм | $P_{VN} \cdot 10^{10},$ атм | $\log K_p$ | $-\Delta[(G_r - H_{298})/T],$ калК ⁻¹ моль ⁻¹ | $\Delta H_{298}^\circ,$ кДж/моль, средняя |
|------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------|--|---|
| 1900 | 0,0451 | 0,280 | 0,0260 | 2,94 | 14,61 | 8,86 ± 8 |
| 1952 | 0,106 | 0,700 | 0,0964 | 3,00 | 14,61 | |
| 1982 | 0,165 | 0,900 | 0,196 | 2,90 | 14,60 | |
| 2000 | 0,216 | 1,05 | 0,263 | 2,96 | 14,60 | |
| 2054 | 0,438 | 1,47 | 0,655 | 2,90 | 14,60 | |
| 2108 | 1,00 | 3,15 | 1,30 | 3,13 | 14,64 | |
| 2155 | 1,90 | 6,30 | 4,03 | 3,04 | 14,64 | |
| 2198 | 3,33 | 9,49 | 9,21 | 3,06 | 14,64 | |
| 2266 | 8,39 | 21,0 | 26,3 | 3,12 | 14,66 | |
| 2302 | 10,3 | 28,0 | 51,1 | 3,02 | 14,61 | |
| 2356 | 16,8 | 59,0 | 154 | 2,92 | 14,61 | |
| 2380 | 22,5 | 63,0 | 232 | 2,89 | 14,60 | |
| 2412 | 32,8 | 70,0 | 296 | 2,95 | 14,64 | |

Полученная в работе [302] энергия диссоциации газообразной молекулы $VN_{(r)}$ составила $D_{298}^\circ(VN) = 476,9 \pm 8$ кДж/моль и удовлетворительно согласуется с величиной $D_{298}^\circ(VN) = 484,9 \pm 20$ кДж/моль оцененной в работе [290].

Этмайер и др. [315] статическим методом определяли давление азота при температуре плавления нитрида ванадия. Давление азота измеряли от 0,5 атм до 60 атм при температурах 2450-2640 К (рис. 20, точка 12).

Баланкин и др. [299] исследовали характер испарения моонитрида ванадия методом Лангмюра в варианте непрерывного взвешивания на

высокотемпературной установке в области температур 1223-1323 К. Показано, что все образцы после экспериментов по испарению при указанных температурах были однофазны. Найдено, что с повышением температуры составы конгруэнтного испарения смещаются в сторону обогащения ванадием. Получена температурная зависимость составов конгруэнтного испарения $X_K = 1,92-8,2 \cdot 10^4 T$. При температуре 1223 К состав конгруэнтного испарения соответствует $VN_{0,92}$, а при 1323 К – это $VN_{0,83}$.

Когель и др. [314] исследовали температурную зависимость давления азота при разложении с плавлением нитрида ванадия в диапазоне давлений от $2,7 \cdot 10^{-4}$ атм до 10 атм. Показано, что в этом диапазоне давлений температура не изменяется, т.е. происходит конгруэнтное плавление нитрида ванадия. Исследования проводили в герметичной водоохлаждаемой камере со специальными манометрами. Нагревателями служили вольфрамовые трубки. В таблице 181 и на рис. 20 приведены экспериментальные результаты работы [314] в виде температурной зависимости давления пара азота при разложении с плавлением субнитридов ванадия.

Таблица 181. Температурная зависимость давления пара азота при разложении с плавлением субнитридов ванадия [314]

| Фаза | T, К | P, атм |
|--------------|------|----------------------|
| $\beta-V_3N$ | 2740 | 10,13 |
| | 2700 | 3,55 |
| | 2660 | 1,3 |
| $\beta-V_3N$ | 2590 | 1,01 |
| | 2520 | $3,03 \cdot 10^{-1}$ |
| | 2470 | $1,23 \cdot 10^{-1}$ |
| | 2420 | $3,49 \cdot 10^{-2}$ |
| | 2410 | $3,42 \cdot 10^{-2}$ |
| | 2380 | $1,86 \cdot 10^{-2}$ |
| | 2330 | $1,33 \cdot 10^{-2}$ |
| $\beta-V_3N$ | 2290 | $3,2 \cdot 10^{-3}$ |
| | 2220 | $1,33 \cdot 10^{-3}$ |
| | 2180 | $7,1 \cdot 10^{-4}$ |
| | 2160 | $4,5 \cdot 10^{-4}$ |
| | 2180 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ |

Получено уравнение температурной зависимости давления азота для состава $\beta-V_3N$ при инконгруэнтном плавлении в виде $\lg P(N_2)$, атм = $-43280/T + 16,38$ для области температур 2170-2770 К (рис. 20, прямая 8). Значение экспериментальной температуры плавления $\beta-V_3N$ при давлении азота 1 атм составило 2590 ± 25 К, а по данным работы [315] также при 1 атм $T_{пл}(\beta-V_3N) = 2610 \pm 20$ К (см. рис. 20, прямая 8).

Куликов [26] расчетным методом получил параметры газовой фазы над системами $VN - V_{2,15}N$ и $V_{2,15}N - V$, которые приведены в таблице 182 и на рис. 20 (прямые 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Таблица 182. Давление пара над системой V-N (P, атм) [26]

| Система | Т, К | | Система | Т, К | |
|------------------------|-------|--------|-----------------------|-------|------|
| | 1873 | 2220 | | 1873 | 2220 |
| VN-V _{2,15} N | | | V _{2,15} N-V | | |
| -lgP(N ₂) | 1,340 | -0,023 | -lgP(N ₂) | 5,69 | 3,23 |
| -lgP(V) | 7,61 | 5,11 | -lgP(V) | 6,59 | 4,35 |
| -lgP(VN) | 10,32 | 7,19 | -lgP(VN) | 11,48 | 8,62 |

Куликов [26] считает, что нитрид ванадия V_{2,15}N диссоциирует в две ступени: 1) диссоциация VN до V_{2,15}N, 2) диссоциация V_{2,15}N до V в конденсированном состоянии. Конгруэнтного характера диссоциации нитридов ванадия не имеется, так как давление насыщенного пара ванадия остается более низкой величиной, чем давление пара азота.

Питер и др. [1155] изучили электронную эмиссию нитрида ванадия VN.

Кунзе и др. [594] многоконфигурационным методом рассчитано электронное строение и равновесная геометрическая структура катиона VN⁺. Показано, что связь в катионе имеет существенно ионный характер со значительным переносом заряда с V⁺ на N. Энергия связи в V-N составила около 167 кДж/моль.

Симард и др. [1156] с помощью лазера испаряли ванадий в присутствии NH₃ и гелия при низких температурах и получали в паре молекулы VN, которые изучали спектральными методами. Были изучены электронные конфигурации молекулы VN.

Маттар и др. [1117] расчетным методом изучили электронную конфигурацию и структуру для молекулы нитрида ванадия (VN).

Гюллерьет и др. [615] на основе результатов термодинамического анализа по литературным данным твердого и жидкого нитрида VN_(т) приводят энтальпию образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}(VN_{(ж)}) = -238,54$ кДж/моль.

Харрисон [644] неэмпирическими методами исследовал электронное строение в основных и низколежащих возбужденных состояниях молекулы VN. Приведены равновесная геометрия, энергия диссоциации VN, колебательные частоты, дипольные моменты и распределения электронной плотности. Для энергии диссоциации VN_(т) получено D(VN) = 361 кДж/моль.

Эндрюс и др. [669] методом распыления лазером мишеней из ванадия и Ag/N₂ при 6-10 К и с помощью инфракрасной спектроскопии находили молекулы VN и большое число комплексов V(N₂)_x (x = 2-6) различного строения.

Дуан и др. [476] расчетными методами получили ряд новых ароматических соединений с плоскими N₆-циклами, в том числе соединение VN₆⁺. Дан рисунок структуры VN₆⁺. Энтальпия образования VN₆⁺ составила 1430 кДж/моль, а барьер разложения VN₆⁺ при отрыве N₆ составляет около 0,8 кДж/моль.

Нами [25] расчетными методом с использованием энтальпии сублимации для реакции



равной $\Delta H_{s,298}^{\circ}(VN_{(г)}) = 719 \pm 80$ кДж/моль и оценкой приведенной энергии Гиббса при 2500 К $\Phi(VN_{(г)}) = 64,74$ э.е., $\Phi(VN_{(т)}) = 25,52$ э.е. для реакции

13 и равной $\Delta\Phi^\circ(13) = 39,22$ э.е. по соотношению $\lg P(VN)$, атм = $-(\Delta H_{s,298}^\circ - T\Delta\Phi^\circ(13))/4,576T$ для температуры 2500 К получено давления пара молекул $VN_{(г)}$ над $VN_{(л)}$: $P(VN_{(г)}) = 3,48 \cdot 10^{-7}$ атм (рис. 20, точка 7).

Ран Джу и др. [973], используя ряд теоретических методов, определили структуру V_2N с изображением рисунков, а также энтальпию образования V_2N , которая составила $-164,19$ кДж/моль.

Более точные результаты по давлению пара азота при диссоциации нитридов ванадия, составов бедных азотом, получены в работах [26, 302, 303, 314, 315]. Давление диссоциации азота богатых азотом, системы V-N, хорошо согласуются по экспериментальным данным работ [26, 72, 300, 301, 305] (рис. 20).

Система ниобий-азот

В системе ниобий-азот в конденсированном состоянии найдены нитриды: NbN, Nb₂N, Nb₃N₄, Nb₃N₂, Nb₄N₃ [T_{пл}(NbN) = 2323 К; T_{пл}(Nb₂N) = 2673 К] [26, 58, 62, 318, 326, 510, 581, 604, 654, 682, 683, 817, 1055, 1080].

Согласно работам [318, 321, 323], в системе Nb-N существуют следующие устойчивые фазы: α-твердый раствор азота в объемно-центрированной решетке ниобия, β-фаза с гексагональной плотно упакованной решеткой (область гомогенности от NbN_{0,33} до NbN_{0,50}); γ-фаза с тетрагональной искаженной гранцентрированной решеткой (область гомогенности от NbN_{0,75} до NbN_{0,80}); δ-фаза с кубической гранцентрированной решеткой (область гомогенности от NbN_{0,88} до NbN_{0,98} или до NbN_{1,00}). Отмечается сильная зависимость величины области гомогенности последней фазы от температуры и возможность непрерывного перехода тетрагональной γ-фазы в кубическую δ-фазу, ε-фаза обладает простой гексагональной решеткой и встречается в двух модификациях, различающихся числом атомов на элементарную ячейку (она содержит один атом в элементарной ячейке, другая – два). Состав этой фазы соответствует формуле NbN. Указывается, что ε-фаза может содержать несколько больше азота (предельный ее состав может быть Nb_{0,94}N).

Гао и др. [1284] синтезировали нитрид ниобия (Nb₄N₅).

Бхатгачаруа и др. [1224] теоретически и экспериментально изучили энергетические переходы в молекуле NbN.

Павловская и др. [1260] на основе данных высокотемпературного (1773-2023 К) эксперимента по изучению равновесий с азотом нитридов ниобия в областях гомогенности и в гетерогенной системе NbN-Nb₂N получили уравнения зависимостей давления диссоциации нитридов ниобия от их состава и температуры.

Испарение Nb

Пар над Nb_(т.ж) состоит в основном из Nb_(г). Давление пара ниобия при комнатной температуре (298 К) составляет $1,38 \cdot 10^{-119}$ атм, в точке плавления (2750 К) давление пара равно $1,26 \cdot 10^{-6}$, а 1 атм достигается при 5147 К. Заметно ниобий начинает испаряться при температурах выше 3000 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже и на рис. 21.

| Т, К | 3000 | 3100 | 3200 | 3300 | 3400 | 3500 | 3600 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P(\text{Nb}) \cdot 10^4$, атм | 0,149 | 0,357 | 0,807 | 1,73 | 3,56 | 7,02 | 13,39 |
| $\Delta H_{\text{в,г}}^{\circ}$, кДж/моль | 674,82 | 673,52 | 672,31 | 671,14 | 669,97 | 668,88 | 667,84 |

Примечание. $\Delta H_{\text{s,0}}^{\circ}(\text{Nb}_{(\text{г})}) = 719,29$ кДж/моль [27].

Скорость испарения ниобия (W) при комнатной температуре составляет $34,165 \cdot 10^{-119}$, в точке плавления (2750 К) становится равной $10,269 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (5147 К) достигает $5,957$ (г/см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения ниобия в области температур 3000-3600 К описывается уравнением $\lg W = -34470/T + 7,56$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе ниобий-азот

Обзор литературы до 1978 г. по испарению нитридов ниобия приведен в работе [23]. Позже этому вопросу был посвящен ряд работ.

Самсонов и др. [324] исследовали режимы получения нитридных фаз в системе ниобий-азот, а также определили общее давление пара над NbN. Для области температур 770-1470 К сняты кинетические параметры насыщения ниобия азотом. Показано, что при переходе от α -твердого раствора к фазе β -(Nb₂N) энергия активации азотирования изменяется незначительно. Методом Лангмюра в области 1300-2100 К исследована температурная зависимость давления паров нитрида (NbN), которая выражается зависимостью $\lg P_{\text{общ}}(\text{атм}) = -20000/T + 5,1$ (рис. 21, прямая 3). С помощью II закона получена теплота испарения нитрида, которая равна $\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = 382,5$ кДж/моль. Рассчитана температура кипения нитрида: при 1 атм около 4000 К.

Пемстер [317] статическим методом изучал равновесие в системе ниобий-азот в области температур 973-2473 К. Давление азота в областях $1,3 \cdot 10^{-3}$ - $2,63 \cdot 10^{-3}$ атм; $1,3 \cdot 10^{-3}$ - $6,58 \cdot 10^{-3}$ атм; $1,3 \cdot 10^{-3}$ - $3,95 \cdot 10^{-2}$ атм; $1,3 \cdot 10^{-3}$ -1 атм над системой Nb-N измерялось различными типами манометров, а содержание азота в исследуемых образцах определялось методом Киелдаля. Содержание примесей в образцах ниобия приведены в таблице 183.

Таблица 183. Химический анализ примесей в ниобии [317]

| Ниобий | | | |
|---------|------|---------|------|
| Элемент | ppm | Элемент | ppm |
| O | 150 | Mn | <20 |
| N | 45 | Mo | <20 |
| H | <5 | Ni | <20 |
| C | <30 | Pb | <20 |
| Al | <20 | Si | <100 |
| B | <1 | Sn | <20 |
| Cd | <1 | Ta | 520 |
| Cr | <20 | Ti | <150 |
| Cu | <40 | V | <20 |
| Fe | <100 | W | <150 |
| Mg | <20 | Zn | <20 |

Полученные температурные и концентрационные характеристики поглощенного ниобием азота приведены графически, которые мы обобщили в таблице 184 и на рис. 21 (заштрихованная область 19).

Таблица 184. Равновесное давление азота над ниобием при различных температурах и содержанием азота (ат.%) в ниобии [317]

| Т, К | P(N ₂), атм | | c(N ₂), ат% | | | | | | |
|------|-------------------------|------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | |
| 2439 | | ·10 ⁴ | 0,7 | 3,0 | 7,0 | 15,0 | - | - | |
| 2500 | | ·10 ⁴ | 1,5 | 6,0 | 15,0 | 21,0 | - | - | |
| 2564 | | ·10 ³ | 0,21 | 0,91 | 2,1 | 3,5 | 6,0 | - | |
| 2632 | | ·10 ³ | 0,25 | 1,1 | 2,5 | 6,5 | 9,5 | - | |
| 2703 | | ·10 ³ | 0,35 | 1,5 | 4,1 | 9,5 | 10,0 | 11,0 | |
| 2740 | | ·10 ³ | | 0,61 | 2,1 | 7,1 | 10,0 | 15,0 | 21,0 |

Установлено, что при концентрациях (2-12% ат. N₂) поглощенного ниобием азота температурная зависимость давления диссоциации при 2533 К претерпевает излом. Парциальная молярная энтальпия диссоциации для области 2550-2740 К составила 351 кДж/моль N₂, а для области 2440-2550 К – 506 кДж/моль N₂.

Брауэр и др. [319, 321, 322] провели изучение давление диссоциации азота над нитридами ниобия разных составов от NbN_{0,98(т)} до NbN_{0,05(т)}. В таблице 185 приведены найденные фазы в системе Nb-N.

Таблица 185. Существующие фазы в системе Nb-N [319, 322, 323]

| [319] | [322] | [323] |
|----------|--------------------------------|---------|
| α-Phase | Nb -Phase | α-Phase |
| β-Phase | Nb ₂ N | β-Phase |
| γ-Phase | Nb ₄ N ₃ | - |
| δ-Phase | NbN III | - |
| δ'-Phase | NbN II | δ-Phase |
| ε-Phase | NbN I | ε-Phase |

Равновесное давление азота при 1673 К над NbN_{0,981} составило 1 атм, а над NbN_{0,889} составило 3,9·10⁻¹ атм.

Кост и др. [311] при температурах 1700-2500 К измеряли равновесные давления азота при растворении азота в ниобии от 0,09 до 9,7 ат.% (рис. 21, заштрихованная область 11). Постоянные составы равновесия для системы Nb-N при предельных твердых растворах приведены в работе [311] графически. Нами эти результаты приведены в виде температурных зависимостей (см. табл. 186). В таблице 187 и на рис. 21 (прямая 2) приведена температурная зависимость давления диссоциации Nb₂N_(т).

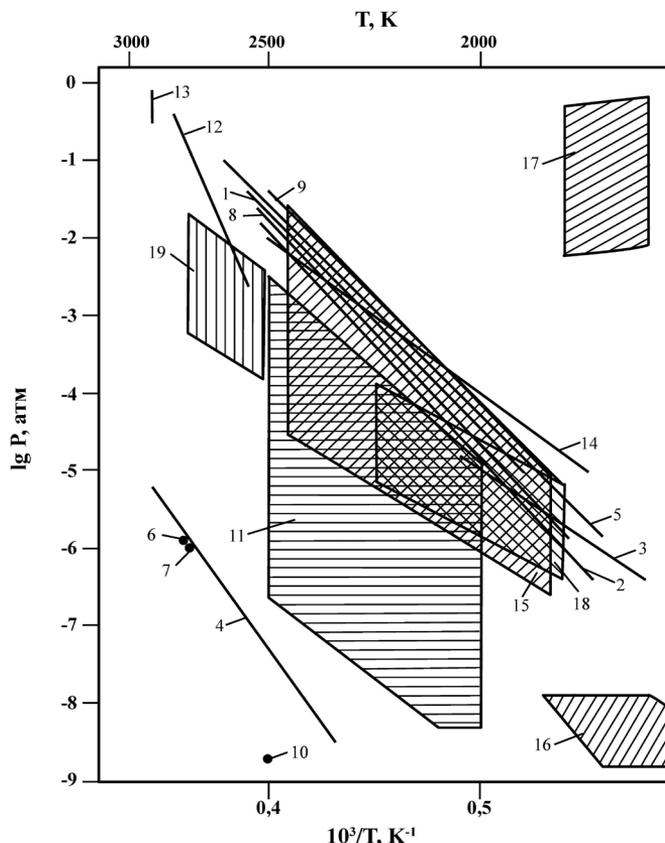


Рис. 21. Температурная зависимость давления пара над нитридами ниобия:
 1. P (N₂) над Nb₂N_(г) [313]; 2. P (N₂) над Nb₂N_(г) [311]; 3. P (общ.) над NbN [324];
 4. P⁰ (Nb) над Nb_(т,ж) [27]; 5. P (N₂) над Nb₂N_(г) [333]; 6. P (Nb) над (Nb-N) [26];
 7. P (Nb) над (NbN-Nb₂N) [26]; 8. P (N₂) над (Nb₂N-Nb) [26]; 9. P (N₂) над Nb₂N [62];
 10. P (NbN) над NbN_(г) [25]; 11. P (N₂) (заштрихованная область) [311];
 12. P (N₂) над Nb₂N [314]; 13. P (N₂) над NbN при 2900 К, состав твердой фазы меняется [315];
 14. P (N₂) над (Nb-N), трехфазное равновесие [313]; 15. P (N₂), изотермы равновесного давления диссоциации в (Nb-N) в области 1870-2470 К, (заштрихованная область) [313];
 16. P (N₂) над NbN_x (x = 0,05-0,445), заштрихованная область [312];
 17. P (N₂) (заштрихованная область) [318]; 18. P (N₂) (заштрихованная область) [334];
 19. P (N₂) над NbN_x (x = 2-12ат%N)[317].

Таблица 186. Равновесное давление азота над системой Nb-N для различных составов (от 0,09-9,7 ат.% азота) [311]

| Т, К | Концентрация азота в ниобии с N ₂ ат.% | | | | | | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,09 | 0,17 | 0,4 | 1,3 | 1,9 | 3,2 | 5,6 | 9,7 |
| Давление азота над твердыми растворами азота в ниобии lgP(N ₂), атм | | | | | | | | |
| 2000 | -8,38 | -7,68 | -7,18 | -6,28 | -5,88 | -5,38 | -4,88 | - |
| 2220 | -7,48 | -6,88 | -6,13 | -5,18 | -4,78 | -4,38 | -3,88 | -3,53 |
| 2500 | -6,58 | -5,88 | -5,08 | -4,18 | -3,68 | -3,38 | -2,78 | -2,48 |

С повышением концентрации азота в ниобии давление азота над твердым раствором увеличивается (см. рис. 21, заштрихованная область 11), таблицы 186 и 187.

Таблица 187. Температурная зависимость давления диссоциации $Nb_2N_{(г)}$ [311]

| Т, К | 1819 | 2000 | 2220 | 2500 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\lg P(N_2)$, атм | -6,38 | -5,08 | -3,53 | -1,90 |

В работе [311] изучены изотермические зависимости давления азота в газовой фазе от состава азота в твердом растворе ниобия, которые приведены в таблице 188.

Таблица 188. Изотермы равновесия давления азота для системы Nb-N конечного твердого раствора ($P(N_2)$, атм) [311]

| Т = 1808 К | | | | | | |
|---------------------|-------|------|------|-------|-------|--------|
| $P(N_2) \cdot 10^7$ | 0,152 | 1,52 | 15,2 | | | |
| $c(N_2)$ в Nb, ат.% | 0,8 | 3,0 | 8,0 | | | |
| Т = 2033 К | | | | | | |
| $P(N_2) \cdot 10^7$ | 0,152 | 1,52 | 15,2 | 152,0 | | |
| $c(N_2)$ в Nb, ат.% | 0,2 | 0,7 | 2,8 | 7,5 | | |
| Т = 2246 К | | | | | | |
| $P(N_2) \cdot 10^6$ | 0,015 | 0,15 | 1,5 | 15,0 | 150,0 | 1500,0 |
| $c(N_2)$ в Nb, ат.% | 0,06 | 0,25 | 0,64 | 1,1 | 6,0 | 11,0 |
| Т = 2528 К | | | | | | |
| $P(N_2) \cdot 10^5$ | 0,015 | 0,15 | 1,5 | 15,0 | 150,0 | |
| $c(N_2)$ в Nb, ат.% | 0,07 | 0,25 | 0,75 | 2,5 | 7,5 | |

Получена стандартная энтальпия образования $Nb_2N_{(г)}$, которая составила -200 ± 10 кДж/моль.

Гехардт и др. [313] для области температур 1870-2470 К изучили изотермы равновесного давления азота для концентраций от 0,1 до 33 ат.% N_2 , а также измерили давление азота при трехфазном равновесии β -нитрида и азота в системе Nb-N. Из графических данных нами получены величины $P(N_2)$ (табл. 189, рис. 21, прямая 14).

Таблица 189. Давление азота при трехфазном равновесии β -нитрида ниобия и азота [313]

| Т, К | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 | 2500 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $P(N_2) \cdot 10^3$, атм | 0,03 | 0,1 | 0,3 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0 |

Показано, что нижний предел области существования фазы $Nb_2N_{(г)}$ соответствует содержанию азота в нитриде 25 ат.%. Температурная зависимость давления диссоциации $Nb_2N_{(г)}$ приведена на рис. 21 (прямая 1) в сравнении с подобными результатами работы [311]. Энтальпия растворения азота в ниобии составила -177 кДж/г-ат, а по данным [311] эта величина равна

-192 кДж/г-ат. В таблице 190 и на рис. 21 (заштрихованная область 15) приведены изотермы равновесного давления азота при диссоциации в системе Nb-N при различных температурах в зависимости от состава (N, ат.%).

Таблица 190. Равновесное давление азота в системе Nb-N [313]

| P, атм | T, К | c(N ₂) ат.% в Nb | | | | | |
|------------------------------------|------|------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| | | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 |
| P(N ₂)·10 ⁶ | 1870 | 0,13 | 0,39 | 1,3 | 6,6 | 7,3 | 13,0 |
| P(N ₂)·10 ⁶ | 1970 | 0,26 | 0,42 | 2,6 | 13,0 | 18,0 | 66,0 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2070 | 0,066 | 0,26 | 0,76 | 6,6 | 7,6 | 26,0 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2170 | 0,13 | 0,66 | 2,6 | 13,0 | 41,0 | 130,0 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2270 | 0,41 | 1,3 | 4,1 | 30,0 | 200,0 | 360,0 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2370 | 0,66 | 2,6 | 6,6 | 76,0 | 190,0 | 460,0 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2470 | 1,9 | 6,6 | 26,0 | 130,0 | - | - |

Пастернак и др. [312] в области температур 1380-1980 К изучали условия равновесия при поглощении и дегазации азота высокочистым листовым ниобием. Опыты показали, что при температуре 1600 К концентрация растворенного в ниобии азота составила $c = 0,07$ ат.% при внешнем давлении азота $1,3 \cdot 10^{-10}$ атм и $c = 0,7$ ат.% при внешнем давлении азота $1,3 \cdot 10^{-8}$ атм. При $c = 1$ ат.% N₂ внешнее давление азота составило $2,76 \cdot 10^{-8}$ атм. В работе [312] графически показаны зависимости равновесных давлений азота в ниобии для различных составов. Нами эти результаты показаны в виде таблицы 191 и на рис. 21 (заштрихованная область 16).

Таблица 191. Равновесные растворы азота в ниобии [312]

| P(N ₂), атм | c (ат.%) | 0,05 | 0,092 | 0,175 | 0,225 | 0,36 | 0,445 |
|-------------------------|----------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| $1,3 \cdot 10^{-10}$ | T, К | 1610 | 1560 | 1510 | 1490 | 1470 | 1440 |
| $1,3 \cdot 10^{-9}$ | T, К | 1740 | 1690 | 1630 | 1590 | 1580 | 1530 |
| $1,3 \cdot 10^{-8}$ | T, К | 1880 | 1810 | 1760 | 1720 | 1690 | 1640 |

Из серии измерений температурных зависимостей давления азота при различных концентрациях (с) растворенного в ниобии азота получена зависимость, описывающая условия равновесия в виде $c = 1,2 \cdot 10^{-5} \exp[53,500/RT] \cdot P(N_2)^{1/2}$ (ат.%) для составов концентрации $c = 0,05 \div 0,5$ ат.% N₂. Для энтальпии растворения азота в ниобии в работе [312] получена величина равная -224 ± 10 кДж/моль.

Фромм [333] расчетным методом для давления азота при диссоциации Nb₂N_(т) в области 1000-2700 К по реакции



приводит уравнение температурной зависимости в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -28400/T + 9,72$ (см. рис. 21, прямая 5). Изменение энергии Гиббса для реакции 14 приведено в виде $\Delta G^\circ_T = -65100 + 22,2T$.

Гингерич [290] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации ниобия $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Nb}_{(r)}) = 720,6 \pm 5$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида ниобия $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NbN}_{(r)}) = -237,4 \pm 6$ кДж/моль определил энтальпию атомизации $\text{NbN}_{(r)}$ равную 1430,4 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



равную $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{NbN}_{(r)}) = 853 \pm 80$ кДж/моль.

Нашли энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(\text{NbN}) = 577$ кДж/моль и энтальпию образования $\text{NbN}_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NbN}_{(r)}) = 615 \pm 80$ кДж/моль.

Нами [25] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации для реакции



равной $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{NbN}_{(r)}) = 853 \pm 80$ кДж/моль и оцененной приведенной энергией Гиббса при 2500 К $\Phi(\text{NbN}_{(r)}) = 278,58$ э.е., $\Phi(\text{NbN}_{(r)}) = 106,24$ э.е. для реакции 18 и равной $\Delta\Phi_{(r)}^{\circ}(18) = 172,34$ э.е. по соотношению $\lg P = -(\Delta H_{s,298}^{\circ} - T \cdot \Delta\Phi_{(r)}^{\circ}(18))/4,576T$ для температуры 2500 К получено давление пара молекул $\text{NbN}_{(r)}$ над $\text{NbN}_{(r)}$ $P(\text{NbN}_{(r)}) = 1,55 \cdot 10^{-9}$ атм (рис. 21, точка 10).

Хорз и др. [327, 328, 329] исследовали зависимость концентраций азота в системе ниобий-молибден-азот. Зависимость изучена от трех параметров: 1) температуры (1873-2673 К), 2) давления (от $1,32 \cdot 10^{-7}$ до $6,6 \cdot 10^{-1}$ атм), 3) содержания молибдена (0-100 ат.%). Найдено, что концентрация азота в ниобии при постоянных температуре и давлении азота уменьшается на три-пять порядков при увеличении содержания молибдена от 0 до 100 ат.%. Получены энтальпии и энтропии растворения азота в ниобии и в сплавах ниобий-молибден. Найдено, что энтальпия растворения азота в ниобии составила -192 кДж/моль, для сплавов ниобий-молибден (где молибден меняется от 10 ат.% до 80 ат.%) энтальпия растворения азота уменьшается от -175 до 10 кДж/г-ат. Энтальпия растворения азота в молибдене, по данным [328], составила 83 кДж/г-ат. Результаты по энтальпиям растворения азота в чистых металлах, приведенные в работах [327, 328, 329], удовлетворительно согласуются с подобными результатами работ [311, 313, 332].

Шурик и др. [318] определяли равновесное давление азота над нитридом ниобия типа NbN в области гомогенности в зависимости от температуры. Исследования проводились в области температур 1520-1850 К и давлений азота до $8,2 \cdot 10^{-1}$ атм. Порошок чистого ниобия нагревали при различных температурах в атмосфере высокочистого азота. Азот поглощался ниобием

и его давление уменьшалось до равновесного [320]. Количество поглощенного азота в [318] вычисляли по разности исходного и конечного давлений в газовой фазе и контролировали по химическому анализу и привесу образца (см. рис. 21, область 17) (табл. 192). Давление азота слишком завышено – почти на четыре порядка.

Таблица 192. Равновесное давление азота над системой Nb-N [318]

| P, атм | T, К | c(N ₂) ат. % в Nb | | | | | |
|------------------------------------|------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 0,42 | 0,43 | 0,44 | 0,45 | 0,47 | 0,48 |
| P(N ₂)·10 ² | 1623 | - | - | 1,2 | - | - | 55,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 1653 | - | - | 3,3 | - | 13,0 | 55,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 1723 | - | 3,3 | - | 13,0 | 53,0 | - |
| P(N ₂)·10 ² | 1853 | 3,3 | - | 13,0 | 53,0 | - | - |

Получено выражение для давления диссоциации нитрида ниобия в зависимости от состава и температуры в виде

$$\lg P(N_2)^{1/2} = 8510/T - 6,39 + (-18950/T + 13,13) \cdot (N_N / (1 - N_N)) + \lg(N_N / (1 - 2N_N)),$$

где N_N – атомная доля азота в $NbN_{x(r)}$. Из данного уравнения при $T = 1853$ К для составов 0,44 ат. % N получено $P(N_2) = 1,6 \cdot 10^{-1}$ атм. Показано, что концентрация азота в нитриде при увеличении давления азота достигает некоторой предельной величины и при данной температуре мало меняется при значительном повышении давления азота.

Болгар и др. [291] исследовали изменение состава твердой фазы мононитрида ниобия при его нагревании в вакууме методом гравиметрии. Исследование проводилось в области температур 1595–1793 К в вакууме $6,6 \cdot 10^{-9}$ атм при непрерывном взвешивании на полумикроаналитических автоматических весах. Начальный состав твердой нитридной фазы соответствовал формуле $NbN_{0,87(r)}$ или 87,5 мас. % Nb, 11,6 мас. % N. Показано, что $NbN_{0,87(r)}$ при нагревании в вакууме теряет Nb и преимущественно азот. Найдено, что после опытов остаток препарата был двухфазным. С ростом температуры в твердой фазе увеличивалось содержание $Nb_2N_{(r)}$. Предполагалось, что выше 1800 К состав конгруэнтного испарения будет близок к $Nb_2N_{(r)}$.

В работах [326–331] изучено влияние легирующих добавок на давление диссоциации нитридов ниобия с различным содержанием азота. Саваге и др. [326] изучали влияние добавок циркония в ниобий-азотистых сплавах. Найдена γ -фаза в равновесии с Nb_2N , которая очень близка по стехиометрии к составу Nb_4N_3 .

Грин и др. [1157] с помощью лазера и инфракрасной спектроскопии изучили молекулу NbN, которая находилась в аргоне при 14 К.

Этмайер и др. [315] статическим методом определяли давление азота при температуре плавления (2900 ± 20 К) нитрида ниобия. Давление азота менялось от 0,5 атм до 80 атм в зависимости от состава твердой фазы нитрида ниобия. Результаты приведены на рис. 21, прямая 13.

Прокошкин и др. [325] исследовали процесс азотирования ниобия в интервале температур 870-1070 К в различных структурных состояниях. Показано, что диффузия азота в ниобии идет с образованием нитридных фаз. Внешний слой состоит в основном из нитрида NbN значительной толщины, под ним располагается гексагональный нитрид Nb₂N.

Елютин и др. [330, 331, 334] исследовали термодинамические характеристики взаимодействия азота со сплавами на основе ниобия (Nb-Ti; Nb-Zr; Nb-Hf) содержание легирующих металлов в сплавах составляло 1 и 2 ат.%. Определение давления азота в области температур 1870-2070 К проводили в условиях равновесий, которые достигались как при насыщении образцов азота, так и при дегазации образцов. В таблице 193 и на рис. 21 (заштрихованная область 18) приведены равновесные давления азота в зависимости от температуры и концентрации азота в системе Nb-N.

Таблица 193. Зависимость равновесного парциального давления азота над системой Nb-N от его содержания в сплавах Nb-N [334]

| P, атм | T, К | c(N ₂) ат.% в Nb | | | | | |
|------------------------------------|------|------------------------------|-------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| P(N ₂)·10 ⁶ | 1873 | 0,53 | 1,11 | 2,37 | 4,7 | - | - |
| P(N ₂)·10 ⁶ | 1973 | 0,053 | 0,31 | 0,62 | 1,07 | 1,58 | 2,22 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2077 | 0,119 | 0,645 | 1,58 | 2,76 | 4,24 | 6,37 |
| P(N ₂)·10 ⁵ | 2223 | 0,632 | 3,89 | 6,37 | 11,8 | - | - |

Получили энтальпию растворения азота в ниобии равную 157 кДж/г-ат азота. Эта величина ниже, чем подобные величины, полученные в работах [311, 313, 327, 328]. Легирующие добавки повышают энтальпию растворения: Ti до 167-175; Zr до 175-188; Hf до 200-209 кДж/г-ат азота.

Когель и др. [314] статическим методом исследовали температурную зависимость давления азота при разложении с плавлением нитрида ниобия в диапазоне давлений азота от 2,7·10⁻⁴ атм до 10 атм. Исследования проводили в герметичной водоохлаждаемой камере специальными манометрами. Нагревателями служили вольфрамовые трубки. В таблице 194 и на рис. 21 (прямая 12) приведены экспериментальные результаты в виде температурной зависимости давления азота при разложении с плавлением субнитридов ниобия.

Таблица 194. Температурная зависимость давления азота при разложении с плавлением субнитридов ниобия [314]

| T, К | P, 10 ³ атм | T, К | P, 10 ³ атм |
|------|------------------------|------|------------------------|
| 2550 | 0,89 | 2660 | 10,2 |
| 2580 | 0,53 | 2680 | 24,0 |
| 2580 | 3,2 | 2780 | 105,0 |
| 2590 | 1,36 | 2850 | 309,0 |
| 2590 | 0,27 | 2920 | 1020 |
| 2600 | 4,45 | | |

Получено уравнение температурной зависимости давления азота для состава $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ при инконгруэнтном плавлении в виде $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -54900/T + 18,79$ для области температур 2570-2920 К. Значение экспериментальной температуры плавления $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ при давлении азота 1 атм составило 2920 К.

Куликов [26] расчетными методами получил параметры газовой фазы над системами Nb-N, NbN-Nb₂N и Nb₂N-Nb, которые приведены в таблице 195 и на рис. 21 (прямые 6, 7, 8).

Таблица 195. Давление пара над системой Nb-N [26]

| Система Nb-N | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|
| T, К | 2000 | 2323 | 2750 |
| -lgP(Nb) | 10.99 | 8.42 | 5.90 |
| Система NbN-Nb ₂ N | | | |
| T, К | 2000 | 2323 | 2750 |
| -lgP(Nb) | 11.97 | 9.26 | - |
| Система Nb ₂ N-Nb | | | |
| T, К | 2000 | 2323 | 2750 |
| -lgP(Nb) | 10,99 | 8,42 | 5,90 |
| -lgP(N ₂) | 4,79 | 2,95 | 1,21 |

Дзюиллермет и др. [1064] с помощью расчетных методов определили энтальпию образования молекулы нитрида ниобия $\text{NbN}_{(г)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}(\text{NbN}) = -237,6 \pm 3$ кДж/моль.

В справочнике [62] приводят уравнение для давления азота при диссоциации Nb₂N для области 1780-2300 К в виде $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -28400/T + 9,72$ (см. рис. 21, прямая 9).

Ран Джу и др. [973], используя ряд теоретических методов, получили структуру Nb₂N с изображением рисунков структуры, а также определили энтальпию образования Nb₂N, которая составила -237,93 кДж/моль. Экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации нитридов в системе Nb-N зависят от температуры и от содержания азота. Поэтому в работах [311, 312, 317, 318, 334] даны изотермические области давлений азота при диссоциации разных составов твердой фазы.

Система тантал-азот

В системе тантал-азот в конденсированном состоянии существуют Ta₂N, TaN с различными областями гомогенности, а также Ta₃N₅, Ta₃N₆, Ta₄N₅, Ta₉N₂ [26, 58, 62, 192, 214, 236, 254, 339, 388, 501, 526-543, 546, 555, 706, 765, 884, 895, 1080, 1105, 1207, 1264, 1328, 1345].

Юан и др. [1288] методом расчета при высоких давлениях ($8,7 \cdot 10^5$ атм) получили нитрид тантала (TaN) гексагональной структуры.

Испарение Ta

Пар над $Ta_{(т,ж)}$ состоит в основном из $Ta_{(г)}$. Давление пара тантала при комнатной температуре (298 К) составляет $2,56 \cdot 10^{-130}$ атм, в точке плавления (3295 К) давление пара равно $8,74 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 5797 К. Заметно тантал начинает испаряться при температурах выше 3400 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения составляют (рис. 22, прямая 10):

| T, К | 3400 | 3500 | 3600 | 3700 | 3800 | 3900 | 4000 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(Ta) \cdot 10^4$, атм | 0,202 | 0,431 | 0,876 | 1,721 | 3,22 | 5,86 | 10,39 |
| $\Delta H_{v,г}^{\circ}$, кДж/моль | 743,8 | 743,1 | 742,4 | 741,7 | 740,9 | 740,4 | 739,7 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Ta_{(г)}) = 781,24$ кДж/моль [27].

Скорость испарения тантала (W) при комнатной температуре составляет $88,451 \cdot 10^{-130}$, в точке плавления (3295 К) становится равной $90,815 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (5797 К) достигает $7,834$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения тантала в области температур 3400-4000 К описывается уравнением $\lg W = -37922/T + 7,47$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе тантал-азот

Эндрюс [338] исследовал равновесное давление пара азота над системой Ta-N в области 2000-2500 К. Исследования проводились с помощью танталовой нити, нагреваемой электрическим током в вакууме. При температуре 2240 К получена зависимость давления пара азота над системой Ta-N в зависимости от величины абсорбированного азота в тантале. При температуре 2240 К и давлении $1,32 \cdot 10^{-6}$ атм N_2 величина абсорбции азота в тантале составляет 18 относительных единиц, а при давлении $1,32 \cdot 10^{-5}$ атм N_2 эта величина увеличивается до 100 относительных единиц. На рис. 22 показаны температурные зависимости давления диссоциации богатого, насыщенного азотом образца танталовой проволоки $TaN_{0,8}$ (прямая 5). Эта величина совпадает по давлению диссоциации образцов нитридов тантала состава Ta_2N , полученного в работах [26, 333]. Прямая 5' рис. 22 соответствует образцу $TaN_{0,4}$ менее богатого по азоту, а прямая 8 рис. 22 – давлению азота при диссоциации $TaN_{0,6}$.

Пемстер [317] статическим методом изучал равновесие в системе тантал-азот в интервале температур 2660-3290 К и области концентраций поглощенного азота от 3 до 33 ат.%. Давление азота над системой Ta-N измерялось различными типами манометров, а содержание азота в исследуемых образцах определялось методом Киендаля. Содержание примесей в образцах тантала приведено в таблице 196.

Полученные температурные и концентрационные характеристики поглощенного танталом азота в работе [317] приведены графически, которые мы обобщили в таблицу 197 и на рис. 22 (заштрихованная область 17).

Таблица 196. Химический анализ примесей в тантале [317]

| Тантал | |
|---------|-----|
| Элемент | ppm |
| C | <10 |
| O | 10 |
| H | - |
| N | 10 |
| Fe | <20 |
| Cr | <10 |
| Ni | <10 |
| Si | <30 |
| Nb | <25 |
| Al | <50 |
| Cu | <50 |
| Ti | <10 |
| Mo | 150 |

Таблица 197. Равновесное давление азота над танталом при различных температурах и содержанием азота (ат.%) в тантале [317]

| P, атм | T, К | c(N ₂) ат.% | | | | |
|------------------------------------|------|-------------------------|-----|-----|------|------|
| | | 3 | 6 | 9 | 12 | 18 |
| P(N ₂)·10 ³ | 2703 | 0,5 | 1,5 | 7,0 | 15,0 | 35,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 2778 | 0,08 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 6,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 2857 | 0,1 | 0,7 | 2,0 | 6,0 | 8,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 2941 | 0,11 | 1,0 | 3,0 | 7,5 | 13,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 3030 | 0,2 | 1,8 | 5,0 | 10,0 | 23,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 3125 | 0,5 | 2,2 | 7,0 | 20,0 | 35,0 |
| P(N ₂)·10 ² | 3226 | 0,8 | 4,0 | 9,5 | 30,0 | 50,0 |

Парциальная молярная энтальпия диссоциации нитрида тантала для области составов с содержанием азота от 2 до 10 ат.% оставалась постоянной и составила в среднем 368 кДж/моль N₂.

Геххардт и др. [335, 336] провели подробное и тщательное изучение равновесия в системе тантал-азот в области температур 1600-3000 К и давления азота $1,3 \cdot 10^{-9}$ атм до $1,3 \cdot 10^{-4}$ атм. Концентрация азота в тантале изучалась в области 830-1170 К по температурной зависимости электросопротивления танталовой проволоки, содержащей азота от 4,1 до 5,9 ат.%. Получены изотермы равновесного давления пара азота над системами тантал-азот в области 1600-3000 К и содержанием азота в тантале от 0,1 до 20 ат.%. Из графических данных получены величины давлений азота (см. табл. 198, рис. 22, заштрихованная область б).

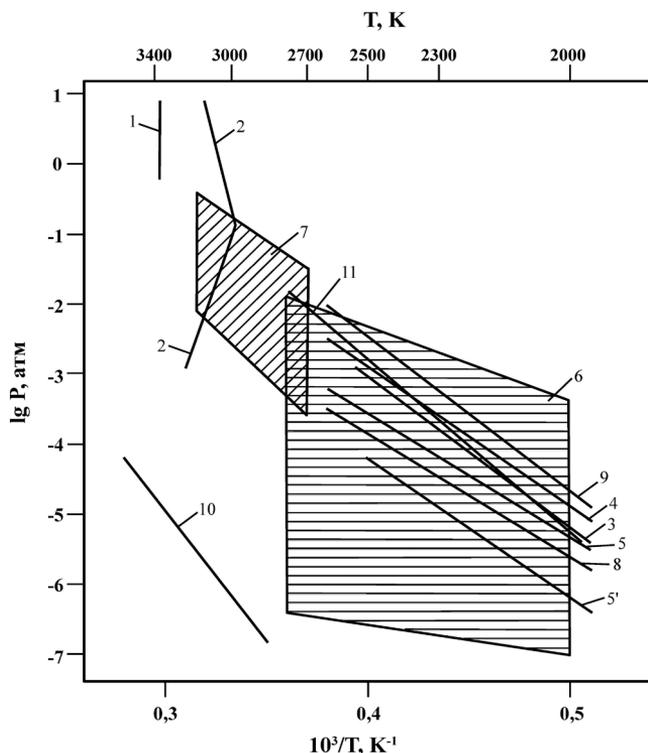


Рис. 22. Температурная зависимость давления пара над нитридами тантала:
 1. $P(N_2)$ над TaN [315]; 2. $P(N_2)$ над $(B-Ta_2N)$ [314]; 3. $P(N_2)$ над Ta_2N [333];
 4. $P(N_2)$ над (Ta_2N-Ta) , расчет [26]; 5. $P(N_2)$ над $TaN_{0,8}$ [338]; 5'. $P(N_2)$ над $TaN_{0,4}$ [338];
 6. $P(N_2)$, изотермы по давлению азота для составов от 0,1 до 20 N_2 ат. % [336];
 7. $P(N_2)$ над Ta при различных температурах и концентрациях N_2 в нитриде тантала [317];
 8. $P(N_2)$ над $Ta_2N_{0,6}$ [338]; 9. $P(N_2)$ над системой $(Ta-N)$ для 8 ат. % N [336];
 10. $P^0(Ta)$ над $Ta_{(r)}$ [27]; 11. $P(N_2)$ над TaN [86].

Таблица 198. Равновесное давление азота над нитридом тантала при различных температурах и содержанием азота (ат. %) в тантале [336]

| P, атм | T, К | с(N ₂) ат. % | | | | | | |
|---------------------|------|--------------------------|------|------|------|-------|-------|--------|
| | | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 |
| $P(N_2) \cdot 10^9$ | 1600 | - | - | - | 3 | 6 | 9 | 9 |
| $P(N_2) \cdot 10^7$ | 1800 | - | - | 0,03 | 0,13 | 1,3 | 3 | 3 |
| $P(N_2) \cdot 10^7$ | 2000 | - | 0,08 | 0,3 | 2,0 | 13,0 | 70,0 | 70,0 |
| $P(N_2) \cdot 10^7$ | 2300 | 0,013 | 0,60 | 3,0 | 13,0 | 13,0 | 70,0 | 70,0 |
| $P(N_2) \cdot 10^6$ | 2500 | 0,09 | 0,30 | 1,3 | 8,0 | 70,0 | 500,0 | 500,0 |
| $P(N_2) \cdot 10^5$ | 2900 | 0,013 | 0,60 | 3,0 | 13,0 | 130,0 | 600,0 | 1300,0 |

Например, при изотермической выдержке образцов тантала при 2300 К концентрация азота в тантале менялась от 0,1 ат. % N при внешнем давлении азота от $1,32 \cdot 10^{-9}$ атм до 5 ат. % N и внешнем давлении $3,95 \cdot 10^{-4}$ атм. При

температуре 2900 К концентрация азота в тантале менялась от 0,1 ат.% N при внешнем давлении азота от $1,32 \cdot 10^{-7}$ атм до 5 ат.% N и внешнем давлении $1,32 \cdot 10^{-3}$ атм. Энтальпия растворения азота в тантале составляет $\Delta H = -182$ кДж/г.ат. азота при концентрациях поглощенного азота до 30 ат.%. Из графических данных работы [336] для области 2000-2600 К получено уравнение температурной зависимости давления азота при диссоциации в системе Ta-N (в Ta 8 ат.% N) в виде $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -23510/T + 7,05$. Результаты приведены на рис. 22, прямая 9.

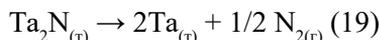
Фесенко и др. [86] расчетным методом для области 1800-2700 К получили равновесные давления азота при диссоциации $TaN_{(r)}$ до $Ta_{(r)}$ и $N_{2(r)}$, которые приведены в таблице 199 и на рис. 22 (прямая 11).

Таблица 199. Давление диссоциации азота над нитридом тантала [86]

| T, К | $P(N_2), \text{ ат}$ | T, К | $P(N_2), \text{ ат}$ |
|------|----------------------|------|----------------------|
| 1800 | $2,88 \cdot 10^{-7}$ | 2300 | $2,43 \cdot 10^{-7}$ |
| 1900 | $1,49 \cdot 10^{-6}$ | 2400 | $6,61 \cdot 10^{-4}$ |
| 2000 | $6,50 \cdot 10^{-6}$ | 2500 | $1,66 \cdot 10^{-4}$ |
| 2100 | $2,46 \cdot 10^{-5}$ | 2600 | $3,83 \cdot 10^{-3}$ |
| 2200 | $8,19 \cdot 10^{-5}$ | 2700 | $8,32 \cdot 10^{-3}$ |

Авторы работы [86] с ссылкой на работу [336] при рассмотрении диссоциации Ta_2N ошиблись в размерности по давлению пара азота (в мм. рт. ст. и атм), которое почти на три порядка завышено.

Фромм [333] для давления азота при диссоциации $Ta_2N_{(r)}$ по реакции



приводит уравнение температурной зависимости в виде $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -21300/T + 5,32$ (рис. 22, прямая 3). Изменение энергии Гиббса для реакции 19 приведено в виде $\Delta G_T^\circ = -48700 + 12,2T$.

Гингерич [290] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации тантала $\Delta H_{s,298}^\circ(Ta_{(r)}) = 721 \pm 5$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида тантала $\Delta H_{f,298}^\circ(TaN_{(r)}) = -447 \pm 5$ кДж/моль определил энтальпию атомизации $TaN_{(r)}$ равную 1538 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



равную $\Delta H_{s,298}^\circ(TaN_{(r)}) = 895 \pm 80$ кДж/моль. Также были определены энтальпия образования $TaN_{(r)}$ по реакции



равная $\Delta H_{f,298}^\circ(TaN_{(r)}) = 645 \pm 80$ кДж/моль и энергия диссоциации $TaN_{(r)}$ по реакции



равная $D_{298}^\circ(TaN) = 606$ кДж/моль.

Брауэр и др. [340] в области температур 1070-1230 К и при давлениях от 20 до 100 кбар получили гексагональные фазы TaN и кубические фазы TaN.

Этмайер и др. [315] статическим методом определяли давление азота при температуре плавления нитрида тантала. Давление азота изменяли от 1 атм до 80 атм (см. рис. 22, прямая 1). При этом температура плавления нитрида тантала находилась в области 3200 ± 50 К.

Кирпичев и др. [573] методом сжигания в калометрической бомбе в атмосфере кислорода определили стандартные энтальпии образования $\text{TaN}_{1,107}^{\text{куб}}$ и $\text{Ta}_2\text{N}_{0,994}^{\text{гекс}}$ соответственно равные $-228,2 \pm 3$ кДж/моль и $272,5 \pm 4$ кДж/моль. Вычислена теплота фазового перехода $\text{TaN}^{\text{гекс}} \rightarrow \text{TaN}^{\text{куб}}$ $\Delta H^\circ = 23,8 \pm 4$ кДж/моль.

Батес и др. [1158] с помощью лазера и спектральных методов изучили электронные абсорбционные спектры нитрида тантала. Молекулу TaN получали с помощью лампы с полым катодом из Ta и ловушки в аргоновой матрице при 14 К.

Когель и др. [314] экспериментально нашли температурную зависимость давления азота при разложении субнитрида $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$ в диапазоне давлений от $2,7 \cdot 10^{-6}$ атм до 10 атм и температурах 1870-2570 К (методики исследования работы [314] описаны в системах V-N и Nb-N). На рис. 22 и в таблице 200 приведены экспериментальные результаты исследования. Температуру плавления $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$ получили равной 3100 К при $P(\text{N}_2) = 1$ атм.

Таблица 200. Давление азота над $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$ выше точки плавления [314]

| T, К | 3170 | 3150 | 3100 | 3100 | 3120 | 3170 | 3220 | 3260 |
|--------|------|------|------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| P(атм) | 10 | 3,55 | 1,01 | $3,03 \cdot 10^{-1}$ | $3,07 \cdot 10^{-2}$ | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ |

Показано, что температура инконгруэнтного плавления нитрида тантала слабо зависит от давления азота. По данным рентгенофазового анализа установлено, что образцы, плавящиеся при давлении выше $1 \cdot 10^{-1}$ атм, содержат фазу $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$, а при более низких давлениях – от 10^{-3} атм – фазу $\alpha\text{-Ta}$. Экспериментальные данные по давлению азота выше точки перегиба представлены зависимостью (см. рис. 22, прямая 2) $\lg P(\text{N}_2, \text{ атм}) = -162300/T + 52,12$.

Куликов [26] расчетным методом определил параметры газовой фазы над системами Ta-N, $\text{Ta}_2\text{N-Ta}$ и TaN- Ta_2N . Для системы $\text{Ta}_2\text{N-Ta}$ равновесное давление азота при 2000 К равно $4,9 \cdot 10^{-6}$ атм, а при 2600 К – $1,3 \cdot 10^{-3}$ атм (рис. 22, прямая 4).

Лоугхлин и др. [706] при высоком давлении 45 кбар и температурах выше 1507 К с добавлением солей аммония синтезировали кубические нитриды Ta-N.

Акхил и др. [501] исследовали процесс синтеза в режиме горения в псевдосжиженном состоянии (в потоке азота) нитридов переходных металлов методом микроволнового нагрева. Получены покрытия из Ta_2N . Используемый нагрев позволяет контролировать образование слоев из Ta_2N .

Фу и др. [236] синтезировали нитрид тантала Ta_3N_5 методом азотирования наночастиц Ta_2O_5 при 1070 К в течении 8 часов в токе NH_3 . Затем Ta_3N_5 был термически при 1250 К продиссоциирован до моонитрида тантала

TaN. Были получены наночастицы TaN с кристаллической кубической системой.

Кролл и др. [214] синтезировали Ta_3N_5 из мононитрида тантала и азота при давлениях от $1,7 \cdot 10^5$ атм до $2,5 \cdot 10^5$ атм при 2800 К. Рассчитано, что можно получать $Ta_3N_5^{-II}$ при давлениях $3,78 \cdot 10^6$ атм, а $Ta_3N_5^{-I}$ при давлениях $2,65 \cdot 10^6$ атм. Даны рисунки структур Ta_3N_5 .

Чой и др. [192] двухстадийным методом при температурах 870-950 К синтезировали нанокристаллический нитрид тантала Ta_3N_5 . Были изучены структура и электрохимические характеристики.

Зхао и Ву [1139] расчетными методами оценили энтальпию образования нитрида тантала (TaN) равную 188 кДж/моль.

Фанг и др. [765] используя метод атомно-слоевого осаждения при 470-640 К получили тонкие пленки TaN и Ta_3N_5 .

Саламат и др. [884] провели синтез полиморфных модификаций Ta_3N_5 комбинированным путем высоких давлений-температур. Из аморфного Ta_3N_5 в результате термического аммонолиза, нагретого лазером при $22 \cdot 10^9$ атм, получены две новых полиморфных модификации. Даны рисунки полученных структур Ta_3N_5 .

Джиса и др. [895] под высоким давлением синтезировали нитриды тантала: TaN и Ta_3N_6 . Приведены рисунки структур полученных нитридов.

Нами [25] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации для реакции



равной $\Delta H_{s,298}^\circ(TaN_{(r)}) = 895 \pm 80$ кДж/моль и оцененной приведенной энергией Гиббса при 2500 К $\Phi(TaN_{(r)}) = 67,32$ э.е.; $\Phi(TaN_{(g)}) = 25,42$ э.е. для реакции (23) и равной $\Delta\Phi_{(r)}^\circ(23) = 41,9$ э.е. по соотношению $\lg P(TaN, \text{атм}) = -(\Delta H_{s,298}^\circ - T\Delta\Phi_{(r)}^\circ(23))/4,576T$ для температуры 2500 К получено давление пара молекул $TaN_{(g)}$ над $TaN_{(r)}$ равное $P(TaN_{(g)}) = 4,82 \cdot 10^{-10}$ атм.

Ран Джу и др. [973], используя ряд теоретических методов, определили структуру Ta_2N с изображением рисунков, а также энтальпию образования Ta_2N , которая составила -273,94 кДж/моль.

Экспериментальные результаты по давлению азота при диссоциации нитридов в системе Ta-N в работах [26, 86, 314, 315, 316, 317, 336, 338] удовлетворительно согласуются между собой. Разногласие по давлению азота в основном обусловлено изменением состава твердой фазы.

Сравнительная характеристика термической стабильности молекул нитридов ванадия, ниобия и тантала

В системах Me-N нитриды элементов V подгруппы испаряются в виде 1) над системой V-N: $N_{2(r)}$, $V_{(r)}$, $VN_{(r)}$; 2) Над системой Nb-N: $N_{2(r)}$, $Nb_{(r)}$, $NbN_{(r)}$; 3) над системой Ta-N: $N_{2(r)}$, $Ta_{(r)}$, $TaN_{(r)}$.

Энтальпии атомизации и образования газообразных нитридов V, Nb, Ta (кДж/моль) приведены ниже, которые увеличиваются от V до Ta.

Термодинамика испарения нитридов

| Нитриды | $\Delta H_{at,0}^{\circ}$ | $\Delta H_{f,0}^{\circ}$ |
|---------|---------------------------|--------------------------|
| VN | 485 | 502 |
| NbN | 577 | 615 |
| TaN | 606 | 645 |

Парциальные давления газообразных нитридов V, Nb, Ta при $T = 2500$ К приведены ниже.

| T, К | 2500 | 2500 | 2500 |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| $P(\text{MeN}_{(g)}), \text{ атм}$ | $3,5 \cdot 10^{-7}$ (VN) | $1,6 \cdot 10^{-9}$ (NbN) | $4,8 \cdot 10^{-10}$ (TaN) |

Глава 12. Давление и состав пара над нитридами хрома, молибдена, вольфрама

Система хром-азот

В системе хром-азот в конденсированном состоянии найдено образование трех нитридов: Cr_2N , CrN и CrN_2 . Нитрид Cr_2N образуется из расплава по газоперитектической реакции при 2013 К: $\text{ж} + \text{N}_2 = \text{Cr}_2\text{N}$. Температура разложения моонитрида CrN по реакции $\text{CrN} = \text{Cr}_2\text{N} + \text{N}_2$ установлена равной 1322 К. Температура разложения CrN_2 не определена. Нитрид Cr_2N имеет область гомогенности 27,3-33,6 ат.% N. Нитрид CrN имеет узкую область гомогенности менее 0,37 ат.% N [26, 58, 62, 107, 116, 227, 237, 350, 706, 726, 727, 896, 972, 974, 1271].

В работах [1258, 1422] методом теории функционала плотности исследованы структурные, магнитные и колебательные свойства кластеров $(\text{CrN})_n$ с $n = 1-6, 9$. Показано, что строительным блоком этих кластеров в основных электронных состояниях является, за исключением кластера $(\text{CrN})_3$, квадратный фрагмент CrNCrN . Согласно полученным данным, равновесные структуры исследованных кластеров с $n = 1-6$ являются механически устойчивыми структурами в основных состояниях.

Испарение Cr

Пар над $\text{Cr}_{(г,ж)}$ состоит в основном из $\text{Cr}_{(г)}$. Давление пара хрома при комнатной температуре (298 К) составляет $1,95 \cdot 10^{-62}$ атм; в точке плавления (2180 К) давление становится равным $7,45 \cdot 10^{-3}$ атм, а 1 атм достигается при 2967 К. Заметно твердый хром начинает испаряться при температуре выше 1600 К. Его давление пара, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже (рис. 23, прямая 23).

| Т, К | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P(\text{Cr}) \cdot 10^4$, атм | 0,041 | 0,218 | 0,971 | 3,64 | 11,8 | 34,4 | 88,9 |
| $\Delta H_{s,r}^\circ$, кДж/моль | 382,18 | 379,92 | 377,45 | 374,74 | 372,02 | 369,14 | 344,93 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Cr}_{(г)}) = 394,63$ кДж/моль [27].

Скорость испарения хрома (W) при комнатной температуре составляет $36,117 \cdot 10^{-62}$, в точке плавления (2180 К) становится равной $51,016 \cdot 10^{-3}$, а в точке кипения (2980 К) достигает $5,857$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения хрома в области температур 1600-2200 К описывается уравнением $\lg W = -19166/T + 7,49$.

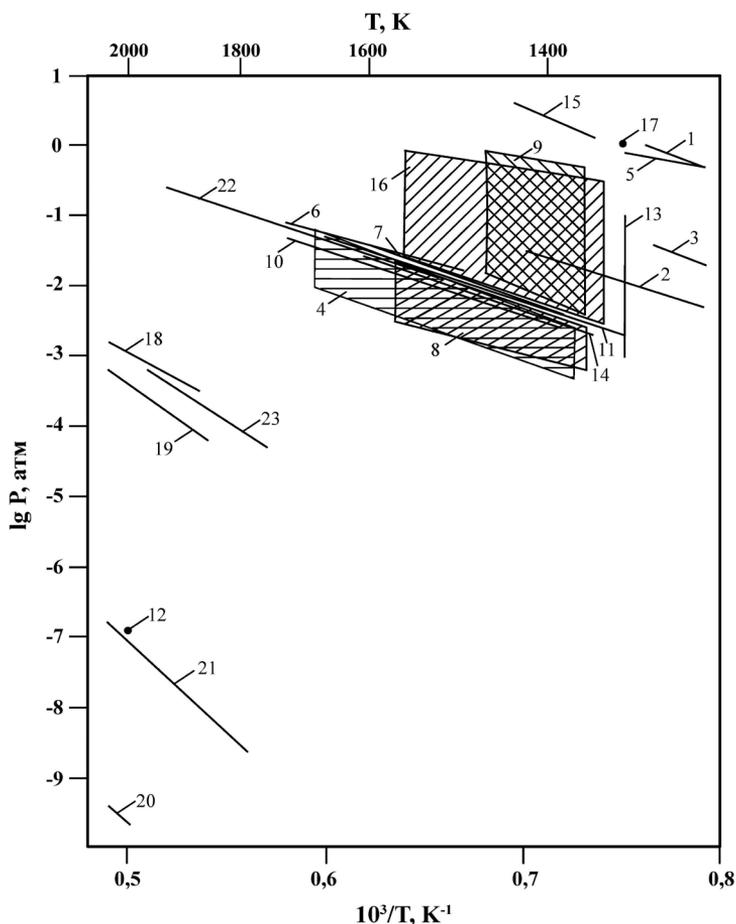


Рис. 23. Температурная зависимость давления пара над нитридами хрома:

1. $P(N_2)$ над (Cr_2N-CrN) [352]; 2. $P(N_2)$ над Cr_2N [341]; 3. $P(N_2)$ над CrN [341];
4. $P(N_2)$ над $(Cr-N)$, (% N_2 от 0,033 до 57,89), (заштрихованная область) [351];
5. $P(N_2)$ над (Cr_2N-CrN) [353]; 6. $P(N_2)$ над Cr_2N [320, 342]; 7. $P(N_2)$ над $(Cr-Cr_2N)$ [86];
8. $P(N_2)$ заштрихованная область (раствор азота в хrome от 0,025 до 0,63 вес.% N), табл. 208 [344]; 9. $P(N_2)$ заштрихованная область (раствор азота в Cr_2N), табл. 210 [344];
10. $P(N_2)$ над $(Cr-Cr_2N)$ [344]; 11. $P(N_2)$ над $(Cr-Cr_2N)$, (равновесие азота 0,04-0,21% N), табл. 209 [344]; 12. $P(CrN)$ над $CrN_{(r)}$ [25]; 13. $P(N_2)$ над Cr_2N_x ($x = 0,38-0,50$ ат.% N) [306];
14. $P(N_2)$ над $(Cr + Cr_2N_{(r)})$ [345]; 15. $P(N_2)$ над (Cr_2N-CrN) , область составов для Cr_2N_x ($x = 0,975-0,980$) [345]; 16. $P(N_2)$, заштрихованная область от $(Cr-Cr_2N_x)$ ($x = 0,35-0,4825$ вес.% N) до (Cr_2N-CrN) , табл. 213 [347];
17. $P(N_2)$ над CrN_x ($x = 0,980-0,997$) [346]; 18. $P(Cr)$ над системой $(CrN-VN-V)$ [348];
19. $P(N_2)$ над системой $(CrN-VN-V)$ [348]; 20. $P(CrN)$ над системой $(CrN-VN-V)$ [348];
21. $P(CrN)$ над $(Cr_{2,64}N-N)$ [26]; 22. $P(N_2)$ над $(Cr_{,64}N-N)$ [26]; 23. $P^0(Cr)$ над $Cr_{(r)}$ [27].

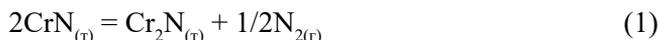
Диссоциация и испарение нитридов в системе хром-азот

Валенси [352] статическим методом в области 1000-1300 К определил давления азота над системой Cr-N, которые приведены в таблице 201 и на рис. 23, прямая 1.

Таблица 201. Давление азота над Cr-N [352]

| T, K | 1100 | 1160 | 1250 | 1300 |
|--------|---------------------|-----------|---------------------|------|
| P, атм | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} | $4,0 \cdot 10^{-1}$ | 1 |

Сано [341] статическим методом с использованием точных манометров исследовал давление диссоциации нитрида хрома (CrN) по реакции



в области 1104-1223 К, а также нитрида хрома (Cr_2N) по реакции

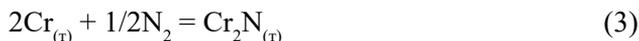


в области 1229-1395 К. Экспериментальные результаты приведены в таблице 202 и на рис. 23 (прямые 2, 3).

Таблица 202. Давление азота при диссоциации нитридов в системе Cr-N (P, атм) [341]

| T, K | $P(\text{N}_2) \cdot 10^3$ (реакция 1) | T, K | $P(\text{N}_2) \cdot 10^3$ (реакция 2) |
|------|---|------|---|
| 1104 | 6,71 | 1229 | 2,76 |
| 1135 | 14,21 | 1263 | 4,61 |
| 1163 | 24,74 | 1284 | 5,81 |
| 1190 | 43,03 | 1323 | 10,03 |
| 1203 | 55,26 | 1375 | 18,67 |
| 1223 | 79,34 | 1395 | 23,07 |

По результатам экспериментов (табл. 202) получены уравнения температурной зависимости давления азота при диссоциации нитридов хрома в виде: для реакции 1 (1104-1223 К) – $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -12071/T + 7,76$; для реакции 2 (1229-1395 К) – $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -9558/T + 5,22$. Для реакции 3, 4



определены энтальпии соответственно равные: $\Delta H_{298}^\circ(3) = -86,10$ кДж/моль; $\Delta H_{298}^\circ(4) = -101,57$ кДж/моль.

Сейболт и др. [351] методом гравиметрии и манометрически измеряли равновесное давление азота над системой Cr-Cr₂N_(т) и изменение состава этой системы в области температур 1373-1673 К. Найдена энтальпия реакции



(где Cr_(т) – насыщенный азотом хром), которая составила -197 кДж. В таблице 203 для системы Cr-N приведены экспериментальные результаты по зависимостям: давления-температуры-состава (рис. 23, заштрихованная область 4).

Таблица 203. Зависимости температуры, давления и состава в твердой фазе системы Cr-N [351]

| Т, К | Весовые % N ₂ в образце (с) и давление азота над Cr-N | |
|------|--|------------------|
| 1373 | с | От 0,033 до 2,67 |
| | P·10 ³ , атм | От 0,69 до 2,67 |
| 1473 | с | От 0,033 до 1,51 |
| | P·10 ³ , атм | От 1,55 до 12,5 |
| 1573 | с | От 0,014 до 0,28 |
| | P·10 ³ , атм | От 6,71 до 28,9 |
| 1673 | с | От 0,078 до 2,30 |
| | P·10 ³ , атм | От 11,8 до 57,89 |

В таблице 204 приведены рекомендованные термодинамические данные работы [351] при диссоциации нитридов в системе Cr-N.

Таблица 204. Рекомендованные термодинамические данные при диссоциации в системе Cr-N [351]

| Т, К | Весовые % N в хrome | P(N ₂)·10 ³ , атм |
|------|---------------------|--|
| 1273 | 0,028 | 0,66 |
| 1373 | 0,056 | 2,58 |
| 1473 | 0,097 | 8,22 |
| 1573 | 0,16 | 23,2 |
| 1673 | 0,26 | 55,4 |

Смит [353] статическим методом в области температур 1110-1330 К определил давление азота над системой Cr₂N-CrN. Результаты приведены в таблице 205 и на рис. 23 (прямая 5).

Таблица 205. Давление азота над системой Cr₂N-CrN [353]

| Т, К | 1110 | 1180 | 1330 |
|--------|------------------|----------------------|------|
| P, атм | 10 ⁻¹ | 5,6·10 ⁻¹ | 1 |

Севостьянова и др. [320, 342] методами гравиметрии и манометрическим в области 1520-1720 К изучили равновесие в системе хром-азот. Определены пределы растворимости в хrome и упругость диссоциации нитрида хрома, находящегося в равновесии с насыщенным твердым раствором. Результаты приведены в таблице 206, на рис. 23 (прямая 6) и в виде уравнений $\lg(\%N) = -10300/T + 5,69$; $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -9600/T + 4,42$.

Таблица 206. Предел растворимости азота в хrome и давление диссоциации нитрида хрома [320]

| Т, К | N нас, % вес. | P(N ₂)·10 ² , атм |
|------|---------------|--|
| 1520 | 0,061 | 1,36 |
| 1570 | 0,155 | 2,19 |
| 1610 | 1,189 | 2,68 |
| 1670 | 0,344 | 5,12 |
| 1720 | 0,515 | 7,03 |

Фесенко и др. [86, 349] с ссылкой на работу [351] приводят данные о равновесном давлении азота над CrN при различных температурах (табл. 207 и рис. 23, прямая 7).

Таблица 207. Равновесное давление азота над системой Cr-Cr₂N [86]

| Т, К | 1273 | 1373 | 1473 | 1573 | 1673 |
|--|------|------|------|------|------|
| P(N ₂)·10 ³ , атм | 0,66 | 2,58 | 8,22 | 23,2 | 55,4 |

Швердтфегер [344] изучал равновесие в системе Cr-N в температурной области 1370-1580 К с помощью реакции взаимодействия хромового порошка в смеси N₂-H₂. В таблицах 208, 209, 210 и на рис. 23 (заштрихованные области 8, 9 и прямые 10, 11) приведены экспериментальные результаты по растворению азота в хrome и давлению азота над системами (Cr, Cr + Cr₂N, Cr₂N) при температурах 1373 К, 1473 К, 1583 К. В результате получена зависимость растворения азота в хrome в равновесии с субнитридом хрома (Cr + Cr₂N_(т)) в виде lg(W вес.% N) = -7330/T + 3,94 для области 1270-1720 К и давление диссоциации Cr₂N lgP(N₂, атм) = -11080/T + 5,32 для области 1370-1720 К (рис. 23, прямая 10).

Таблица 208. Растворение азота в хrome (рис. 23, заштрихованная область 8) [344]

| P(N ₂)·10 ³ , атм | Содержание N вес.% | Состав твердой фазы |
|--|--------------------|----------------------------|
| 1373 К | | |
| 0,58 | 0,025 | Cr |
| 1,18 | 0,031 | Cr |
| 1,37 | 0,037 | Cr |
| 1,80 | 0,200 | Cr + Cr ₂ N |
| 1,95 | 0,55 | Cr + Cr ₂ N |
| 1473 К | | |
| 1,96 | 0,048 | Cr |
| 3,69 | 0,073 | Cr |
| 4,93 | 0,085 | Cr |
| 6,72 | 0,095 | Cr + Cr ₂ N (?) |
| 6,80 | 0,117 | Cr + Cr ₂ N |
| 6,75 | 0,98 | Cr + Cr ₂ N |
| 1583 К | | |
| 3,72 | 0,094 | Cr |
| 7,78 | 0,124 | Cr |
| 11,5 | 0,152 | Cr |
| 15,3 | 0,182 | Cr |
| 18,9 | 0,204 | Cr |
| 19,7 | 0,205 | Cr |
| 20,1 | 0,215 | Cr + Cr ₂ N (?) |
| 20,2 | 0,63 | Cr + Cr ₂ N |

Таблица 209. Равновесие в системе Cr + Cr₂N (рис. 23, прямая 11) [344]

| T, К | P(N ₂)·10 ³ , атм | Содержание азота в Cr, вес.% |
|------|--|------------------------------|
| 1373 | 1,8 | 0,040 |
| 1473 | 6,7 | 0,094 |
| 1583 | 19,9 | 0,205 |

Таблица 210. Состав хромового субнитрида (Cr₂N) в зависимости от давления азота при 1378 К и 1473 К (рис. 23, заштрихованная область 9) [344]

| P(N ₂)·10 ² , атм | Состав субнитрида | |
|--|-------------------|---------------------------------|
| | Wt pct N | N _N /N _{Cr} |
| 1378 | | |
| 0,22 | 9,43 | 0,387 |
| 0,37 | 9,75 | 0,401 |
| 0,38 | 9,75 | 0,401 |
| 0,64 | 9,97 | 0,411 |
| 0,70 | 10,05 | 0,415 |
| 0,96 | 10,12 | 0,418 |
| 1,92 | 10,50 | 0,436 |
| 3,47 | 10,65 | 0,443 |
| 3,54 | 10,70 | 0,445 |
| 14,30 | 11,08 | 0,463 |
| 44,2 | 11,31 | 0,474 |
| 64,1 | 11,36 | 0,476 |
| 80,2 | 11,42 | 0,479 |
| 1473 К | | |
| 0,96 | 9,08 | 0,371 |
| 0,96 | 9,20 | 0,376 |
| 1,63 | 9,47 | 0,338 |
| 1,91 | 9,65 | 0,397 |
| 1,99 | 9,65 | 0,397 |
| 4,29 | 9,99 | 0,412 |
| 4,80 | 10,15 | 0,419 |
| 9,60 | 10,42 | 0,432 |
| 27,0 | 10,78 | 0,449 |
| 39,0 | 10,98 | 0,458 |
| 49,8 | 10,98 | 0,458 |
| 68,8 | 11,07 | 0,462 |
| 86,3 | 11,16 | 0,466 |

Гингерич [290] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации хрома $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Cr}_{(r)}) = 40 \pm 4$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида хрома $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = -123 \pm 3$ кДж/моль определил энтальпию атомизации $\text{CrN}_{(r)}$ равную 992,3 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



$\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = 589,4 \pm 60$ кДж/моль. Энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(\text{CrN}) = 401,3$ кДж/моль и энтальпию образования $\text{CrN}_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = 468 \pm 60$ кДж/моль.

Нами [25] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации для реакции



равной $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = 589 \pm 60$ кДж/моль и оцененной приведенной энергией Гиббса при 2000 К $\Phi(\text{CrN}_{(r)}) = 22,13$ э.е., $\Phi(\text{CrN}_{(r)}) = 60,75$ э.е. для реакции 9 и равной $\Delta\Phi_{r}^{\circ}(9) = 38,62$ э.е. по соотношению $\lg P = [\Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta\Phi_{r}^{\circ}(9)]/4,576T = -6,97$. Для $T = 2000$ К получено давление пара молекул $\text{CrN}_{(r)}$ над $\text{CrN}_{(r)}$ $P(\text{CrN}_{(r)}) = 1,05 \cdot 10^{-7}$ атм (рис. 23, точка 12).

Жихарев и др. [306] на основании литературных данных со ссылкой на работу [641] приводят графически зависимость равновесного давления азота от состава нитрида хрома $\text{Cr}_2\text{N}_{1-x}$ (x -от 0,38 до 0,5 ат.% N_2) при температуре 1330 К. Нами это давление приведено в таблице 211 и на рис. 23 (прямая 13).

Таблица 211. Зависимость равновесного давления азота от состава нитрида $\text{Cr}_2\text{N}_{1-x}$ при 1330 К ([306] со ссылкой на работу [641])

| Соотношение атомных долей N_2 и Cr | $P(\text{N}_2) \cdot 10^2$, атм |
|---|----------------------------------|
| 0,38 | 0,2 |
| 0,42 | 1,6 |
| 0,46 | 11,0 |

Наиболее тщательное и полное исследование зависимостей давление-состав-температура в системе Cr-N выполнено Миллсом в работах [343, 345, 346, 347]. Применялись методы гравиметрии с использованием автоматических самопишущих весов и прецизионные манометры (точность $\pm 2,6 \cdot 10^{-5}$ атм). Исследовались пределы областей гомогенности нитридов хрома и зависимости (давление-температура-состав) в системе хром-азот. Образцы для исследования брались из высокочистого порошка хрома. Получали из этого порошка нагреванием в течение 160 часов при давлении $1,97 \cdot 10^{-1}$ атм азота и температуре 1333 К нитрид хрома состава Cr_2N . Растворимость азота в хrome определялась в температурной области 1320-1620 К. Парциальное давление азота изменяли от $2,63 \cdot 10^{-3}$ атм при 1320 К до $5,26 \cdot 10^{-2}$ атм при 1620 К. Показано [343], что равновесие между низшим нитридом хрома (Cr_nN) (стехиометрический состав Cr_2N) и конечным раствором можно описать уравнением



В результате получена температурная зависимость растворимости (W масс.%) азота в хrome в виде $\lg W = -6765/T + 3,62$.

Для энтальпии реакции



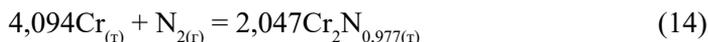
получена величина 17,640 кДж/г·ат. азота. В следующей работе [345] Миллс изучал равновесное давление азота в области 1337-1653 К при диссоциации нитридов азота в зависимости от температуры для однородной границы и двух нитридов хрома. Равновесное изучение описывалось уравнением диссоциации



где $Cr_{(r)}$ – это хром насыщенный азотом, а $Cr_2N_{(r)}$ – это низкая граница состава $Cr_2N_{(r)}$. Для уравнения 12 получена температурная зависимость давления азота при диссоциации ($Cr-Cr_2N_{(r)}$) (рис. 23, прямая 14) в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11680/T + 5,79$. Из данной зависимости определили энтальпию и изменение энтропии для реакции (12) $\Delta H^\circ_{298}(12) = -223$ кДж и $\Delta S^\circ_{298}(12) = -26,5$ э.е. Показано, что при изменении температуры от 1270 К до 1370 К содержание азота в $Cr_2N_{(r)}$ уменьшается от 10,0 до 9,0 масс.% N. Равновесное изучение давления диссоциации для состава Cr_2N-CrN описывается уравнением



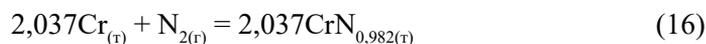
где $Cr_2N_{(r)}$ – теперь уже высшая граница состава $Cr_2N_{(r)}$, а $CrN_{(r)}$ будет нижней границей состава $CrN_{(r)}$. Равновесное давление диссоциации для состава Cr_2N-CrN будет описываться зависимостью (рис. 22, прямая 15) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -10620/T + 8,03$. Стандартная энтальпия и энтропия для реакции 13 составила $\Delta H^\circ_{298}(13) = -203$ кДж и $\Delta S^\circ_{298}(13) = -36,7$ э.е. Область составов для нитрида $CrN_{(r)}$ изменялась от $Cr_2N_{0,975}$ до $Cr_2N_{0,980}$, а для нитрида $CrN_{(r)}$ – от $CrN_{0,982}$ до $CrN_{0,995}$. Показано [346], что нитрид хрома (CrN) достигает предельного состава при температуре 1321 К и давлении азота 1 атм (рис. 23, точка 17). Согласно [343, 347], давление азота над системой Cr_2N-CrN достигает 1 атм при 1322 К. В другой работе [347] Миллс изучал температурные зависимости областей существования нитридов хрома в области температур 1220-1620 К. Результаты приведены в таблице 212. В результате получены парциальные и интегральные термодинамические функции для системы Cr-N. Рассчитаны энтальпии и энтропии для следующих реакций:



$\Delta H = -234$ кДж, $\Delta S = -29,4$ э.е.;



$\Delta H = -203$ кДж, $\Delta S = -36,7$ э.е.;



$\Delta H = -213$ кДж, $\Delta S = -31,1$ э.е. Изучены также зависимости давления азота над системой Cr-N в зависимости от температуры и состава твердой фазы – таблица 213 и рис. 23 (заштрихованная область 16).

Таблица 212. Границы составов существования нитридов хрома [347]

| Т, К | Нижняя граница составов для Cr ₂ N | | Высшая граница составов для Cr ₂ N | | Нижняя граница составов для CrN | |
|------|---|---------|---|---------|---------------------------------|---------|
| | п в Cr ₂ N _n | wt. % N | п в Cr ₂ N _n | wt. % N | п в CrN _n | wt. % N |
| 1220 | 0,830 | 10,05 | 0,979 | 11,65 | 0,993 | 21,10 |
| 1270 | 0,812 | 9,86 | 0,978 | 11,64 | 0,988 | 21,02 |
| 1320 | 0,794 | 9,66 | 0,976 | 11,62 | 0,981 | 20,90 |
| 1370 | 0,779 | 9,50 | 0,974 | 11,60 | 0,970 | 20,72 |
| 1420 | 0,751 | 9,19 | | | | |
| 1470 | 0,731 | 8,96 | | | | |
| 1520 | 0,708 | 8,71 | | | | |
| 1570 | 0,676 | 8,34 | | | | |
| 1620 | 0,645 | 7,99 | | | | |

Таблица 213. Равновесное давление азота над системой Cr-N [347]

| Р, атм (Т, К) | Cr- Cr ₂ N | Доля Cr ₂ N в фазе | | | | | | | | Cr ₂ N- CrN |
|---|-----------------------|-------------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------------------------|
| | | 0,38 | 0,395 | 0,41 | 0,425 | 0,44 | 0,455 | 0,47 | 0,483 | |
| P(N ₂)·10 ² (1540) | 1,41 | 5,1 | 7,1 | 10 | 22,4 | 49,0 | - | - | - | - |
| P(N ₂)·10 ² (1480) | 0,63 | 1,25 | 2,0 | 10 | 35,2 | 46,0 | - | - | - | - |
| P(N ₂)·10 ² (1430) | 0,45 | 0,56 | 0,79 | 2,25 | 3,2 | 5,6 | 3,5 | 56,0 | - | - |
| P(N ₂)·10 ² (1380) | - | - | 0,32 | 0,56 | 1,0 | 2,54 | 6,3 | 24,0 | - | - |
| P(N ₂)·10 ² (1330) | - | - | - | - | 0,41 | 0,79 | 2,2 | 8,9 | 40,0 | - |
| P(N ₂)·10 ² (1290) | - | - | - | - | - | 0,41 | 1,0 | 3,2 | 20,0 | 56,0 |
| P(N ₂)·10 ² (1250) | - | - | - | - | - | - | 0,51 | 1,6 | 7,9 | 32,0 |

Сривастава и др. [348] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили состав пара в равновесии с системой Cr-V-N. Попытка прямого изучения равновесия между CrN_(г) и CrN_(т) вызывает трудности, т.к. CrN_(г) не остается однородным (твердая фаза) в течение нагрева, а изменяется состав твердой фазы. Требуемое равновесие в газовых компонентах было получено через реакцию между Cr и VN в температурной области 1903-2063 К. Диссоциация CrN_(г) протекает по реакции (17)

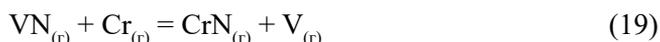


в результате в твердом состоянии образуется два нитрида хрома. Давление газа азота (N_2) при диссоциации $\text{CrN}_{(r)}$ очень высокое ($P(\text{N}_2) = 1$ атм при 1300 К). Масс-спектрометрическое изучение парогазовой фазы методом Кнудсена и масс-спектр, содержащий $\text{CrN}_{(r)}$, при повышенных температурах подтверждает высокое давление молекул $\text{N}_{2(r)}$ и отсутствие газообразных молекул $\text{CrN}_{(r)}$. Термодинамические характеристики газообразной молекулы $\text{CrN}_{(r)}$ в работе [348] получены с использованием изомолекулярных реакций замещения. В работе использовались графитовые эффузионные камеры диаметром 6,8 мм, длиной 25 мм и диаметром эффузионного отверстия 0,32 мм. Исследуемые препараты содержали смесь порошков $\text{CrN}_{(r)}$ (99% чистоты), VN (99,5% чистоты) и металлического ванадия, которые нагревались в эффузионной ячейке около 2000 К. Так как основное изучение происходило в газовой фазе, то статус твердой фазы не вовлекался. Полная температурная область исследования была ниже температуры плавления ванадия. В масс-спектре парогазовой фазы найдены ионы CrN^+ , VN^+ , Cr^+ , V^+ , N_2^+ . Калибровку чувствительности прибора проводили с помощью дифференциального метода по испарению чистого золота. В таблице 214 и на рис. 23 (прямые 18, 19, 20) приведены парциальные давления компонентов над смесью $\text{CrN}_{(r)}$, $\text{VN}_{(r)}$, $\text{V}_{(r)}$.

Таблица 214. Парциальные давления парогазовых компонентов над CrN-VN-V (P, атм) [348]

| T(K) | P(CrN)·10 ¹⁰ | P(VN)·10 ¹¹ | P(Cr)·10 ³ | P(N ₂)·10 ⁴ | P(V)·10 ⁶ |
|------|-------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|
| 1903 | 0,19 | 0,30 | 0,46 | 0,96 | 0,50 |
| 1933 | 0,37 | 0,60 | 0,61 | 1,0 | 0,75 |
| 1953 | 0,62 | 1,0 | 0,71 | 2,0 | 1,0 |
| 1983 | 1,2 | 2,0 | 0,89 | 4,0 | 1,3 |
| 2000 | 1,7 | 2,8 | 1,1 | 5,0 | 1,8 |
| 2033 | 4,0 | 7,0 | 2,2 | 5,2 | 3,8 |
| 2063 | 5,8 | 10,0 | 2,4 | 6,0 | 4,6 |

Парциальные давления (табл. 214) позволили с помощью II и III законов рассчитать энтальпию газофазных реакций 18, 19:



С помощью II закона для реакций 18 и 19 получены энтальпии равные соответственно: $\Delta H_{298}(18) = -94,1 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta H_{298}(19) = 96,2 \pm 20$ кДж/моль. С помощью III закона для реакций 18 и 19 найдены энтальпии равные соответственно: $\Delta H_{298}(18) = -100,7 \pm 16$ кДж/моль, $\Delta H_{298}(19) = 104,1 \pm 16$ кДж/моль. С помощью II и III законов и энтальпии реакции 18 были получены энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^\circ$ молекулы $\text{CrN}_{(r)}$ равные соответственно $491,6 \pm 20$ кДж/моль и $497,8 \pm 20$ кДж/моль. С помощью реакции 19, а также с использованием II и III законов и величин

$\Delta H_{f,298}(\text{VN}_{(r)}) = 503,3$ кДж/моль и $\Delta H_{f,298}(\text{V}_{(r)}) = 513,3$ кДж/моль получили соответственно $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = 483,6 \pm 16$ кДж/моль (II закон) и $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = 491,6 \pm 16$ кДж/моль (III закон). Принята средняя величина теплоты образования CrN равная $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CrN}_{(r)}) = 491,1 \pm 18$ кДж/моль. Комбинируя эту величину с известной энергией диссоциации молекулы N_2 $D_{298}^{\circ}(\text{N}_2) = 945$ кДж/моль, получили в работе [348] энергию диссоциации молекулы $\text{CrN}_{(r)}$ $D_{298}^{\circ}(\text{CrN}) = 377,5 \pm 18$ кДж/моль.

Алаин и др. [566] методом гравиметрии определили равновесное парциальное давление азота в нестехиометрических нитридах системы Cr-N в температурном интервале 1170-1370 К в области составов $0,37 < \text{N/Cr} < 0,98$.

Куликов [26] расчетным методом получил параметры газовой фазы над системами Cr-N, $\text{Cr}_{2,64}\text{N-Cr}$, которые приведены в таблице 215 и на рис. 24 (прямые 21, 22).

Таблица 215. Давление пара над системой $\text{Cr}_{2,64}\text{N-Cr}$ [26]

| P, атм | T, K | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|--------|
| | 1500 | 1800 | 2000 | 2180 |
| -lgP(N ₂) | 2,0 | 0,9 | 0,274 | -0,154 |
| -lgP(CrN) | 11,90 | 8,5 | 7,13 | 5,96 |

Чарлес и др. [1070] подсчитали энергию связи для соотношения Cr^+-N_2 , которая составила 59 кДж/моль.

Маргарета и др. [612] расчетными методами оценили энергию диссоциации молекулы CrN, которая составила (в зависимости от методов расчета и выбранных энергий состояния) 257-374 кДж/моль.

Харрисон [644] неэмпирическими методами исследовал электронное строение в основных и низлежащих возбужденных состояниях молекулы CrN. Приведены равновесная геометрия, энергия диссоциации CrN, колебательные частоты, дипольные моменты и распределения электронной плотности. Для энергии диссоциации $\text{CrN}_{(r)}$ получено $D(\text{CrN}) = 265$ кДж/моль, что значительно ниже экспериментальной подобной величины, полученной в работе [290].

Эндрюс и др. [669] исследовали реакции лазерно-распыленного хрома с атомами и молекулами азота. Продукты реакции осаждались в матрицы из аргона с примесью азота при 6-10 К. С помощью инфракрасной спектроскопии и расчетных методов находили молекулы CrN и большое количество комплексов $\text{Cr}(\text{N}_x)_x$ ($x = 2-6$) различного структурного строения.

Зхоу и др. [1128, 1129] молекулу нитрида хрома (CrN) получили с помощью лазерного испарения, используя смесь металлического хрома и аммония. Изучено электронное состояние и энергетические спектры перехода в молекуле CrN.

Ран Джу и др. [973], используя ряд теоретических методов, определили структуру нитрида Cr_2N с изображением рисунков, а также энтальпию образования нитрида Cr_2N , которая составила -127,80 кДж/моль.

Экспериментальные результаты множества работ [306, 320, 341-347, 351-353] по давлению азота при диссоциации нитридов хрома разных составов удовлетворительно согласуются между собой (рис. 23).

Система молибден-азот

Согласно данным работ [62, 116, 1416], в системе существуют несколько нитридов молибдена, высокотемпературный нитрид $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ образуется по перитектической реакции при температуре 2270 К, область гомогенности 27~35% ат. N. Между (Mo) и $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ образуется эвтектика при 2070 К и 19% ат. N. Низкотемпературный нитрид $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ образуется по перитектической реакции из (Mo) и $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ при 1120 К, имеет область гомогенности ~28-35% ат. N. С повышением содержания N в промежуточной фазе температура перехода $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ и $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ снижается и достигает 670 К при концентрации ~34,5% ат. N. При высоких содержаниях N эти фазы неразличимы. Нитрид $\delta\text{-MoN}$ образуется при ~50% ат. N и не стабилен при высоких температурах.

Растворимость N в Mo может быть выражена уравнениями: $\lg x = 1/2 \lg p - 0,523 - 4940/T(a)$; $\lg x = 3,72 - 7940/T(b)$; $\lg x = 1/2 \lg p - 1,46(v)$; $\lg x = 1/2 \lg p - 1,5(g)$, где x – концентрация N, % ат., p – давление, МПа, T – температура, К. По уравнениям (a) и (б) определяется растворимость N в твердом (Mo): в интервале температур 1870-2670 К по уравнению (a) и в интервале 1170-2070 К по уравнению (б). По уравнениям (v) и (г) определяется растворимость N в жидком Mo: при температуре 2970 К и давлении $< 4,6 \cdot 10^{-1}$ атм по уравнению (v) и при температуре 2920 К и давлении $< 6,6 \cdot 10^{-1}$ атм по уравнению (г).

Структуры и получение нитридов молибдена (MoN , Mo_2N , MoN_2 , Mo_5N_6) изучались в работах [198, 227, 254, 255, 259, 458, 470, 482, 614, 628, 665, 696, 706, 720, 742, 1055, 1118, 1150, 1177, 1216, 1263, 1280, 1331, 1336, 1344, 1346, 1349, 1355]. В работе [58] сообщается об образовании Mo_5N_4 .

Куинг-Хон и др. [806] получили монокристаллические мезопористые нанопроволоки состава Mo_3N_2 . Использовался метод топотактической реакции с монокристаллической проволокой из оксида молибдена.

Шуин и др. [1216] методами расчета провели исследования реальной структуры основного состояния динитрида молибдена. Показано, что стабильная структура MoN_2 может существовать при давлениях 10^6 атм.

Испарение Mo

Пар над $\text{Mo}_{(л,ж)}$ состоит в основном из $\text{Mo}_{(г)}$. Давление пара молибдена при комнатной температуре (298 К) составляет $6,25 \cdot 10^{-108}$ атм; в точке плавления (2896 К) давление равно $4,38 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 4963 К. Заметно молибден начинает испаряться при температуре выше 2800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже (рис. 24, прямая б).

| T, К | 2800 | 2900 | 3000 | 3100 | 3200 | 3300 | 3400 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P(\text{Mo}) \cdot 10^4$, атм | 0,179 | 0,452 | 1,02 | 2,16 | 4,38 | 8,49 | 15,82 |
| $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$, кДж/моль | 627,38 | 585,16 | 583,86 | 582,57 | 581,31 | 580,23 | 579,26 |

Примечание. $\Delta H_{\text{с,0}}^\circ(\text{Mo}_{(г)}) = 655,38$ кДж/моль [27].

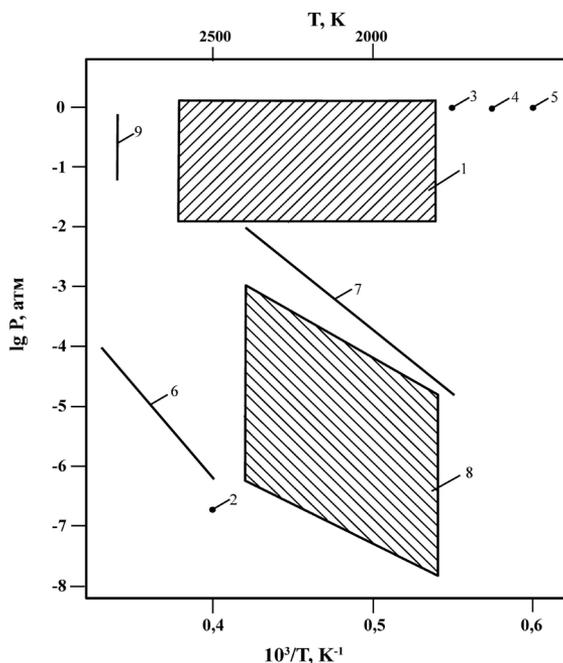


Рис. 24. Температурная зависимость давления пара над системой молибден-азот:

1. $P(N_2)$, (заштрихованная область 1), $C(N)$ ат.% в Мо от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ [355];
2. $P(MoN)$ над системой (Мо-N), расчет [25];
3. $P(N_2)$ [976];
4. $P(N_2)$ [975];
5. $P(N_2)$ [366];
6. $P^0(Mo)$ над $Mo_{(v)}$ [27];
7. $P(N_2)$ над (Мо-N), предел растворимости азота в молибдене ($C(N)$ ат.% от 1,5 до 5,0) [1000];
8. $P(N_2)$ над (Мо-N) (заштрихованная область 8; $C(N)$ ат.% в Мо от $5 \cdot 10^{-2}$ до 1,0) [1000];
9. $P(N_2)$ над (Мо-N), при 2920 К растворение азота в молибдене $C(N)$ в Мо ат.% изменялось от 0,032 до 0,102 ат.% при давлении азота от $6,58 \cdot 10^{-2}$ до $6,58 \cdot 10^{-1}$ атм [357].

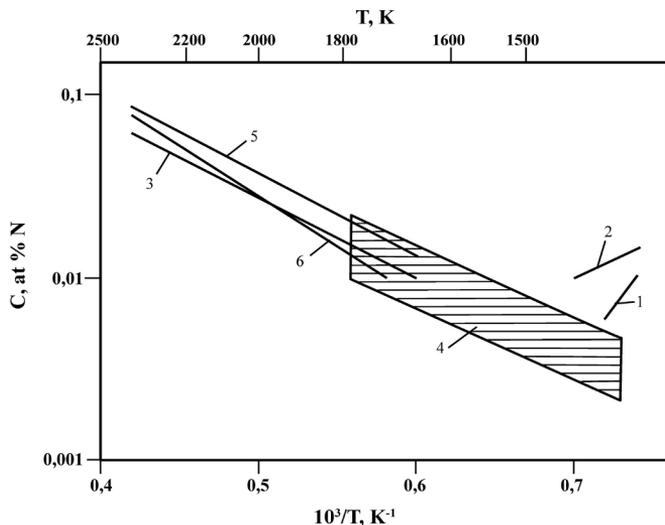


Рис. 25. Температурная зависимость растворения азота в молибдене (C , ат.% N):

1. $C(N)$ [999];
2. $C(N)$ [860];
3. $C(N)$ [366];
4. $C(N)$ [976];
5. $C(N)$ [975];
6. $C(N)$ [355, 356].

Скорость испарения молибдена (W) при комнатной температуре составляет $157,242 \cdot 10^{-108}$, в точке плавления (2896 К) становится равной $35,348 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (4963 К) достигает $6,165 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения молибдена в области температур 2800-3400 К описывается уравнением $\lg W = -29861/T + 6,85$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе молибден-азот

Мартин [999] для растворения азота в молибдене (при 1 атм азота) приводит величины: для 1430 К – $7 \cdot 10^{-3}$ ат.% N, а при 1330 К – $2 \cdot 10^{-2}$ ат.% N, т.е. происходит уменьшение растворения азота в Мо при повышении температуры (рис. 25, прямая 1). Это не подтверждено более точными исследованиями.

Сивертс и др. [354, 860] при исследовании равновесия в системе Мо-N установили, что равновесное давление пара азота над $\text{Mo}_2\text{N}_{(г)}$ при 1093 К равно $4,76 \cdot 10^{-1}$ атм. Показано [860], что растворение азота в молибдене в области 1130-1420 К при 1 атм уменьшается и составляет при 1130 К – $3,5 \cdot 10^{-2}$, а при 1420 К – 10^{-2} ат.% N (рис. 25, прямая 2). Другие более поздние работы не подтверждают эту зависимость.

Нортон и др. [366] методами объемного анализа и манометрически для области температур 1430-2500 К при 1 атм азота получили результаты по растворению азота в молибдене, которые приведены в таблице 216 и на рис. 25, прямая 3.

Таблица 216. Растворение азота в молибдене [366]

| Т, К | 1430 | 1667 | 2000 | 2500 |
|-----------|-------------------|---------------------|-------------------|-----------|
| C, ат.% N | $8 \cdot 10^{-3}$ | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} |

При температуре 1660 К и давлении азота 1 атм, концентрация растворенного азота составляет 10^{-2} ат.%.

Гингерич [290] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации молибдена $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Mo}_{(г)}) = 657,5 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ и энтальпии образования твердого мононитрида молибдена $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{MoN}_{(г)}) = -89,9 \text{ кДж/моль}$ оценил энтальпию атомизации $\text{MoN}_{(г)}$ равную 1220 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



$\Delta H_{s,298}^{\circ} = 744 \pm 80 \text{ кДж/моль}$, энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(\text{MoN}) = 493 \text{ кДж/моль}$ и энтальпию образования $\text{MoN}_{(г)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{MoN}_{(г)}) = 648 \pm 80$ кДж/моль. Нами [25] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации



взятой из работы [290] и равной $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 744 \pm 80$ кДж/моль, и оцененной приведенной энергией Гиббса при 2500 К $\Phi(\text{MoN}_{(г)}) = 28$ э.е., $\Phi(\text{MoN}_{(г)}) = 68,44$ э.е. для реакции (23) и равной $\Delta\Phi^{\circ}(23) = 40,44$ э.е. по соотношению $\lg P = -((\Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta\Phi^{\circ}(23))/4,576T) = -6,72$. Для $T = 2500$ К получено давление пара молекул $\text{MoN}_{(г)}$ над $\text{MoN}_{(г)}$ $P(\text{MoN}_{(г)}) = 1,9 \cdot 10^{-7}$ атм (рис. 24, точка 2).

Фрауенфельдер [976], используя методы масс-спектрометрии и высокий вакуум, исследовал проникание, диффузию и растворение азота в молибдене при температуре 1100-2500 К и давлении азота от $6,58 \cdot 10^{-8}$ атм до $6,58 \cdot 10^{-1}$ атм. Данные растворения азота в молибдене для 1 атм N_2 и области 1180-1820 К представлены в таблице 217 и на рис. 25 (заштрихованная область 4).

Таблица 217. Растворение азота в молибдене [976]

| Т, К | 1180 | 1430 | 1667 | 1820 |
|-----------|-----------|-------------------|-----------|---------------------|
| С, ат.% N | 10^{-3} | $7 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-2} | $1,5 \cdot 10^{-2}$ |

При температуре 1800 К давление азота составляло 1 атм, и концентрация растворенного азота – $1,1 \cdot 10^{-2}$ ат.% (рис. 24, точка 3).

Эванс и др. [975], используя ряд методов исследования, определяли диффузию и растворение азота в молибдене при температурах 1650-2500 К. Найдено, что при 1 атм N_2 растворение азота составило: таблица 218 и рис. 25 (прямая 5).

Таблица 218. Растворение азота в молибдене [975]

| Т, К | 1667 | 2000 | 2500 |
|-----------|-------------------|---------------------|-----------|
| С, ат.% N | $2 \cdot 10^{-2}$ | $5,5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} |

При температуре 1730 К и давлении азота 1 атм концентрация растворенного азота составила $2 \cdot 10^{-2}$ ат.% (рис. 24, точка 4).

Козина и др. [1004] провели комплекс исследований по растворению азота в жидком и твердом молибдене. Для расплавления молибдена при температуре около 3000 К использовали печи СВЧ. Содержание азота в молибдене определяли по методу Кьельдаля. Молибден, выплавленный в дуговых и электронно-лучевых печах, содержал 0,001% азота при внешнем давлении азота $4,3 \cdot 10^{-6}$ атм.

Хорз и др. [1000, 1001, 1002] методами гравиметрии и манометрически исследовали растворение азота в молибдене. Работа проводилась в интервале температур 1870-2570 К и давлении азота в области от $1,31 \cdot 10^{-7}$ до $6,58 \cdot 10^{-1}$ атм. В таблице 219 и на рис. 24 (прямая 7 и заштрихованная область 8) приведены результаты (взяты из графических данных) изотермы равновесного давления азота (при различных с) над системой Mo-N (P, атм; с(N) ат.%).

Таблица 219. Давление азота над системой Мо-N при различных с(N) ат.% в Мо [1000]

| Т, К | с(N) ат.% в Мо | | | | Предел растворимости азота в молибдене |
|------|------------------------------------|------------------|--------------------|-------|--|
| | 5·10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 5·10 ⁻¹ | 1,0 | |
| | P(N ₂)·10 ⁶ | | | | |
| 1820 | 0,0132 | 0,132 | 1,32 | 13,2 | c = 1,5 P = 1,97·10 ⁻⁵ |
| 2070 | 0,0658 | 0,789 | 7,86 | 78,9 | c = 2,5 P = 1,32·10 ⁻⁴ |
| 2220 | 0,263 | 2,63 | 19,5 | 263,0 | c = 4,1 P = 1,32·10 ⁻³ |
| 2370 | 0,658 | 6,58 | 65,8 | 855,0 | c = 5,0 P = 1,1·10 ⁻² |

Предел растворимости азота в молибдене приведен в последней колонке таблицы 219 и на рис. 24 (прямая 7). Результаты работ [355] и [1000] по растворимости N₂ в Мо отличаются друг от друга. Экспериментальные работы в [355] по растворению N₂ в Мо, выполнялись при более высоких давлениях азота над системой Мо-N от 10⁻² до 1 атм, а в работе [1000] эксперименты по растворению N₂ в Мо исследовались при давлениях азота от 10⁻⁸ до 10⁻³ атм. Поэтому растворение азота в молибдене получилось меньше, чем в работе [355].

Фромм и др. [355, 356, 1003] исследовали растворение азота в молибдене в области давлений 1,97·10⁻² атм – 5,26·10⁻¹ атм и температур 1870-2670 К. Равновесное растворение азота очень низкое и увеличивается с температурой от 0,01 до 0,1 ат.%. Оно может быть представлено в виде зависимости (ат.%, атм., Т, К): c(N) = √P(N₂)·0,3exp(-22600/RT). Изменение энергии Гиббса при растворении выражается зависимостью ΔG^o_T = 22600 + 5,03T. В системе Мо-N оценен предел растворимости в виде c(N)_{max} = 3,1·10³exp(-36200/RT) ат.%, Т, К. lgc(N)_{max} = 3,49-7910/T. Найденная в работе [356] энтальпия растворения азота в молибдене равна 189 кДж/моль N₂.

Равновесное давление азота над системой Мо-N в зависимости от температуры и состава растворенного азота приведены в таблице 220 и на рис. 24 (заштрихованная область 1).

Таблица 220. Изотермы равновесного давления азота над системой Мо-N (P, атм) [355]

| Т, К | P(N ₂) = 1,32·10 ⁻² | P(N ₂) = 1,32·10 ⁻¹ | P(N ₂) = 1,32 |
|------|--|--|--------------------------------|
| | с(N) ат.% в Мо·10 ³ | с(N) ат.% в Мо·10 ² | с(N) ат.% в Мо·10 ² |
| 1873 | 3 | 0,8 | 3 |
| 2073 | 5 | 2 | 5 |
| 2273 | 8 | 4 | 8 |
| 2473 | 10 | 5 | 10 |
| 2673 | 20 | 6 | 15 |

Растворение азота в молибдене в сравнении с другими литературными данными приведено графически на рис. 25 (прямая 6).

Найт и др. [1163] на установке, сочетающей лампу с полым катодом, замороженную матрицу из неона, аргона и криптона при 4-12 К изучили спектры ESR нитрида молибдена.

Домке и др. [357] исследовали растворение азота в жидком молибдене при 2920 К. Найдено, что растворение азота в молибдене при 2920 К подчиняется зависимости $[N]$ в Мо вес.% = $0,132 \cdot \sqrt{P(N_2)}$ (P, атм). В таблице 221 и на рис. 24 (прямая 9) приведены равновесное давление азота над системой Мо-N при температуре 2920 К и состав растворенного азота в молибдене.

Таблица 221. Зависимость растворенного азота в молибдене от давления азота над молибденом при 2920 К [357]

| $P(N_2)$, атм | $6,58 \cdot 10^{-1}$ | $3,95 \cdot 10^{-1}$ | $1,32 \cdot 10^{-1}$ | $6,58 \cdot 10^{-2}$ |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| c[N] в Мо в вес.% | 0,102 | 0,081 | 0,051 | 0,032 |

Фикс и др. [604] с помощью реакции взаимодействия аммиака с органическим соединением содержащим атомы молибдена получили тонкие пленки, состоящие из нитрида молибдена – Mo_3N_2 .

Дзюиллермет и др. [1064] расчетными методами определили энтальпию образования молекулы нитрида молибдена $MoN_{(т)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}(MoN) = -62,4 \pm 4$ кДж/моль.

Накаджама и др. [665] изучали процесс образования пленок кубического нитрида молибдена при температурах 770-970 К по реакции между MoF_6 с NH_3 и H_2 с использованием газа носителя – аргона. Гексагональный нитрид молибдена получался при температурах 1070 К.

Чун-Вей и др. [198] методом радиочастотного распыления приготовили пленки типа MoN_x следующих составов: $MoN_{0,57}$; $MoN_{0,96}$; $MoN_{1,48}$; $MoN_{2,07}$.

Газбхай и др. [218] исследовали структурные, электрические, магнитные свойства нанокристаллических фаз δ - MoN , γ - Mo_2N . Показано, что переход в сверхпроводимость осуществляется при температурах 7,5 и 3,8 К соответственно. Приведены структуры нитридов молибдена. Из рис. 24, 25 видно, что давление азота при диссоциации нитридов молибдена зависит в основном от растворенного азота в твердой фазе системы Мо-N.

Система вольфрам-азот

В системе вольфрам-азот в конденсированном состоянии существуют промежуточные нитриды W_2N , W_3N_2 , WN , W_2N_3 , W_3N_4 , WN_2 [58, 116, 883, 1362, 1380].

Сообщается о существовании целого ряда метастабильных промежуточных фаз с гексагональной и ромбоэдрической структурой: $WN_{0,5}$; $WN_{0,74-0,87}$; $WN_{0,91}$; $WN_{1,33}$; $WN_{1,56}$; $WN_{1,67}$; $W_nN_2^-$ (n = 1-8) [62, 519].

Структуры нитридов вольфрама и их получение изучались в работах [192, 200, 214, 227, 360, 363, 389, 470, 883, 1055, 1106, 1175, 1380].

Ли и др. [1274] расчетными методами при давлении $1,6 \cdot 10^5$ атм обнаружили термодинамически устойчивое соединение WN_6 , которое остается устойчивым и при нормальном давлении.

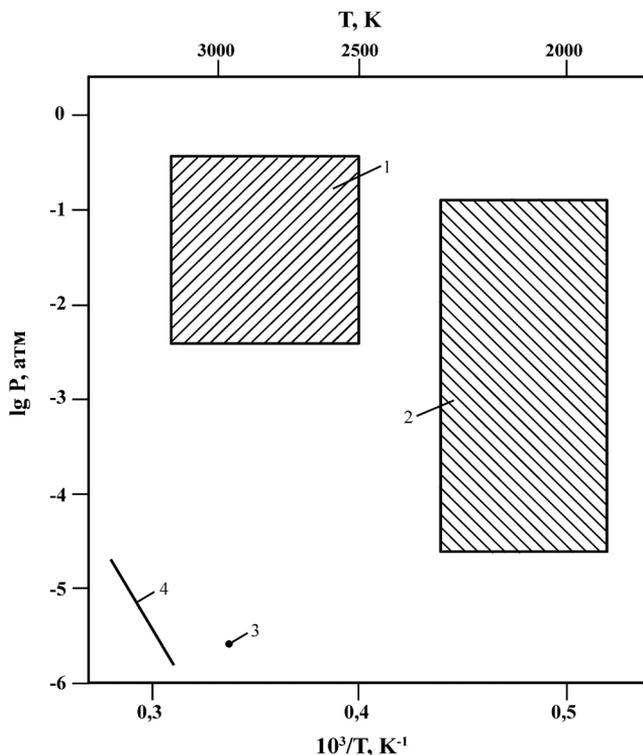


Рис. 26. Температурная зависимость давления пара над системой вольфрам-азот (P , атм):
 1. $P(N_2)$ над (W-N), (заштрихованная область 1), давление азота изменялось от $3,95 \cdot 10^{-3}$ до $3,95 \cdot 10^{-1}$ атм; а концентрация азота в W от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ ат.%) [358];
 2. $P(N_2)$ над (W-N) (заштрихованная область 2, давление азота изменялось от $1,32 \cdot 10^{-1}$ до $1,38 \cdot 10^{-5}$ атм; а концентрация азота в W от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ ат.%) [359];
 3. $P(WN)$ над (W-N), расчет [25]; 4. $P^0(W)$ над $W_{(г)}$ [27].

Испарение W

Пар над $W_{(г,ж)}$ состоит в основном из $W_{(г)}$. Давление пара вольфрама при комнатной температуре (298 К) составляет $1,75 \cdot 10^{-142}$ атм; в точке плавления (3695 К) давление пара становится равным $5,02 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 5970 К. Заметно вольфрам начинает испаряться при температурах выше 3600 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже (рис. 26, прямая 4).

| T, K | 3600 | 3700 | 3800 | 3900 | 4000 | 4100 | 4200 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P(W) \cdot 10^4$, атм | 0,242 | 0,518 | 1,03 | 1,98 | 3,67 | 6,61 | 11,58 |
| $\Delta H_{v,T}^0$, кДж/моль | 850,3 | 805,5 | 801,8 | 800,8 | 799,9 | 799,0 | 798,3 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^0(W_{(г)}) = 849,21$ кДж/моль [27].

Скорость испарения вольфрама (W) при комнатной температуре составляет $60,948 \cdot 10^{-142}$, в точке плавления (3695 К) становится равной $49,650 \cdot 10^{-5}$,

а в точке кипения (5970 К) достигает $7,781 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения вольфрама в области температур 3600-4200 К описывается уравнением $\lg W = -41555/T + 7,93$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе вольфрам-азот

Нортон и др. [366] методами объемного анализа и манометрически для области температур 1786-2630 К при 1 атм азота получили результаты по растворению азота в вольфраме, которые приведены в таблице 222 и на рис. 27 (прямая 3).

Таблица 222. Растворение азота в вольфраме [366]
(Взято из графических данных [358])

| Т, К | 1786 | 2000 | 2200 | 2500 |
|-----------|-------------------|-------------------|-----------|---------------------|
| С ат. % N | $2 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | 10^{-3} | $4,5 \cdot 10^{-3}$ |

Кисслинг и др. [360] показали, что соединения нитридов вольфрама могут быть получены нагреванием в атмосфере азота порошка вольфрама при 1100-1150 К. При дальнейшем нагревании выше 1170 К происходит диссоциация нитридов вольфрама.

Гингерич [290] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации вольфрама $\Delta H_{s,298}^{\circ}(W_{(r)}) = 849 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ и энтальпии образования твердого моонитрида вольфрама $\Delta H_{f,298}^{\circ}(WN_{(r)}) = -80 \text{ кДж/моль}$ оценил энтальпию атомизации $WN_{(r)}$ равную 1400 кДж/моль и энтальпию сублимации для реакции



$\Delta H_{s,298}^{\circ}(WN_{(r)}) = 836 \pm 100 \text{ кДж/моль}$. Энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(WN) = 564 \text{ кДж/моль}$ и энтальпию образования $WN_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(WN_{(r)}) = 757 \pm 100 \text{ кДж/моль}$. Нами [25] расчетным методом с использованием энтальпии сублимации для реакции



взятой из [190] и равной $\Delta H_{s,298}^{\circ}(WN_{(r)}) = 836 \pm 100 \text{ кДж/моль}$ и оцененной приведенной энергией Гиббса при 3000 К $\Phi(WN_{(r)}) = 28,71 \text{ э.е.}$, $\Phi(WN_{(r)}) = 69,38 \text{ э.е.}$ для реакции 27 и равной $\Delta \Phi_{(27)}^{\circ} = 40,66 \text{ э.е.}$ по соотношению $\lg P = [\Delta H_{s,298}^{\circ} - T \cdot \Delta \Phi_{(27)}^{\circ}] / 4,576T = -5,68$. Для $T = 3000 \text{ К}$ получено давление пара молекул $WN_{(r)}$ над $WN_{(r)}$ $P(WN_{(r)}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$ (рис. 26, точка 3).

Фрауенфелдер [976] с помощью методов масс-спектрометрии и высокого вакуума исследовал проникновение, диффузию и растворение азота

в вольфраме при температурах 1400-2500К и давлении азота от $6,58 \cdot 10^{-8}$ атм до $6,58 \cdot 10^{-1}$ атм. Концентрация азота в вольфраме в области 1500-2300 К при 1 атм азота приведена в таблице 223 и на рис. 27 (заштрихованная область 5).

Таблица 223. Растворение азота в вольфраме [976]

| Т, К | 1600 | 1800 | 2000 | 2300 |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------------|
| с, ат.% N | $9 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ | $10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-3} | $9 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-3}$ |

Вагнер [359] в области 1270-2270 К исследовал диффузию и растворимость азота в вольфраме с использованием метода масс-спектрометрии, способным измерять концентрации от 10^{-5} ат.% N и скоростью дегазации от 10^{-6} ат.% N за 1 час. Методика основана на измерении скорости дегазации азота из вольфрамовой проволоки. Константы диффузии и растворимости азота между 1270-2270 К описываются зависимостями $D = (2,37 \pm 0,43) \cdot 10^{-3} \exp[(-35800 \pm 3900)/RT]$, $S = (0,21 \pm 0,06) \cdot \exp[(-17600 \pm 5900)/RT]$. Концентрации азота в вольфраме при 1270-2270 и давлении азота над вольфрамом приведены в таблице 224 и на рис. 26 (заштрихованная область 2).

Таблица 224. Изотермы равновесного давления азота (P, атм) и концентрации растворенного азота (с(N) ат.%) в системе W-N [359]

| T = 1270 К | | T = 1870 К | | T = 2270 К | |
|---|---|---|---|---|---|
| Концентрации с, ат.% N в W $c \cdot 10^5$ | Давление P(N ₂), атм 10^2 | Концентрации с, ат.% N в W $c \cdot 10^4$ | Давление P(N ₂), атм 10^3 | Концентрации с, ат.% N в W $c \cdot 10^4$ | Давление P(N ₂), атм 10^3 |
| 0,60 | 0,0132 | 0,15 | 0,0132 | 0,35 | 0,0132 |
| 1,5 | 0,132 | 0,51 | 0,132 | 1,1 | 0,132 |
| 5,5 | 1,32 | 4,0 | 1,32 | 4,1 | 1,32 |
| 15,0 | 13,2 | 4,8 | 13,2 | 11,0 | 13,2 |
| 50,0 | 132,0 | 41,0 | 132,0 | 40,0 | 132,0 |

На рис. 27 (прямая 4) приведены концентрации растворения азота в вольфраме при 1 атм азота в сравнении с подобными данными других работ.

Фромм и др. [358, 998, 1003] исследовали растворение азота в вольфраме в области давлений $1,97 \cdot 10^{-2}$ атм до $5,26 \cdot 10^{-1}$ атм и температур 2670-3320 К. Равновесное растворение азота было очень низкое и увеличивалось с температурой (от 0,001 до 0,01 ат.%). Оно может быть представлено в виде зависимости $c(N)$ в W = $\sqrt{P(N_2)} \cdot 0,92 \exp(-46700/RT)$, (где с в ат.%, P в мм. рт. ст., T в K) или $\lg c(N) = 0,5 \lg P(N_2) - 0,036 - 10200/T$. Изменение энергии Гиббса при растворении выражается зависимостью $\Delta G_T^\circ = 46700 + 2,75T$. Равновесное давление азота над системой W-N в зависимости от температуры и состава растворенного азота приведено в таблице 225, на рис. 26 (заштрихованная область 1) и на рис. 27 (прямая 1).

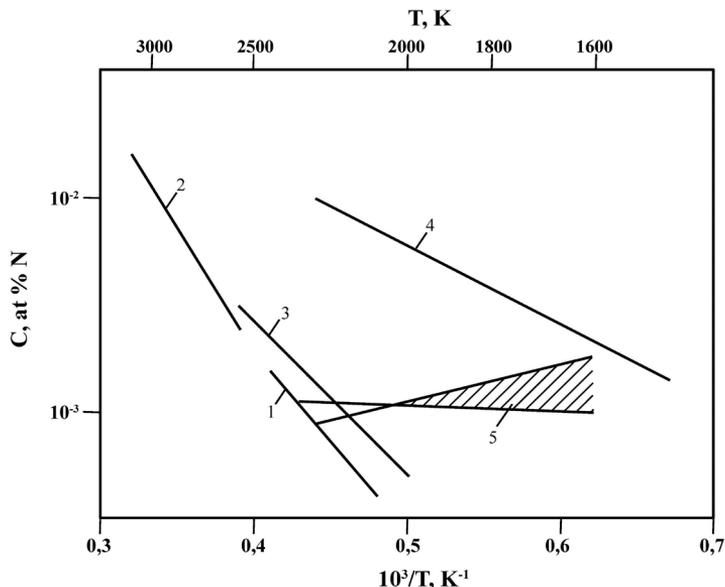


Рис. 27. Температурная зависимость растворения азота в вольфраме при $P(N_2) = 1$ атм, (C, ат.% N):
 1. C(N) [998]; 2. C(N) [358]; 3. C(N) [366]; 4. C(N) [359]; 5. C(N), заштрихованная область [976].

Таблица 225. Изотермы равновесного давления азота над системой W-N и концентрация растворенного азота в вольфраме ($P(N_2)$, атм; с, ат.% N в W) [358]

| Т, К с(N) ат.% в W $P(N_2)$, атм | | Концентрация с (N) ат.% в W | | | | |
|---|----------------|-----------------------------|------|------|------|--------|
| | | Давление $P(N_2)$, атм | | | | |
| 2473 | $c \cdot 10^4$ | 1,0 | 4,0 | 6,8 | 9,6 | 20,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 2573 | $c \cdot 10^4$ | 2,5 | 5,7 | 8,2 | 15,0 | 35,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 2673 | $c \cdot 10^4$ | 4,1 | 7,0 | 9,6 | 28,0 | 43,0,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 2773 | $c \cdot 10^4$ | 5,2 | 8,1 | 15,0 | 32,0 | 60,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 2873 | $c \cdot 10^4$ | 6,5 | 9,4 | 20,0 | 50,0 | 70,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 2973 | $c \cdot 10^4$ | 7,5 | 10,5 | 35,0 | 60,0 | 80,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 3073 | $c \cdot 10^4$ | 8,5 | 12,5 | 40,0 | 70,0 | 9,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 3173 | $c \cdot 10^4$ | 9,7 | 14,0 | 50,0 | 74,0 | 95,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |
| 3273 | $c \cdot 10^4$ | 15,1 | 15,1 | 60,0 | 82,0 | 100,0 |
| | $P \cdot 10^2$ | 0,395 | 1,32 | 3,95 | 13,2 | 39,5 |

Рам и др. [1122] с помощью высокоразрешающего квадрупольного эмиссионного спектроскопа изучили спектр молекулы нитрида вольфрама (WN). Молекулы нитрида вольфрама получали с помощью ламп с полым катодом из вольфрама в присутствии потока молекул азота. Изучались энергетические переходы $A^4\Pi-X^4\Sigma^-$ в молекуле WN.

Ким и др. [519] измерили ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры анионных кластеров $W_nN_2^-$ ($n = 1-8$). Кластеры получали добавлением атомного и молекулярного азота к анионным кластерам вольфрама. При исследовании применялись времяпролетный масс-спектрометр и пульсирующий лазер. Из-за различия в хемосорбции атомного и молекулярного азота получена важная информация о химических свойствах нанокластеров.

Кролл и др. [214] синтезировали WN_2 -II при температуре 2800 К и давлении азота от $3,1 \cdot 10^5$ атм до $5,5 \cdot 10^5$ атм. Рассчитано, что можно получать WN_2 -I при давлениях $3,78 \cdot 10^6$ атм, а WN_2 -II при давлениях $4,08 \cdot 10^6$ атм, а также синтезировать WN_9 . Даны рисунки структур WN_2 и WN_9 .

Чой и др. [192] двухстадийным методом при температурах 870-950 К синтезировали нанокристаллический нитрид вольфрама WN. Были изучены структура и электрохимические характеристики.

Зхао и Ву [1139] расчетными методами получили энтальпию образования $WN_{(r)}$ равную 156 кДж/моль.

Лиу и др. [1329] исследовали структуру и пластические свойства нитрида вольфрама W_3N_4 при высоких давлениях (до 10^{+6} атм) и температурах, используя расчетные методы. Оценены термодинамические свойства W_3N_4 . Даны графики зависимости теплоемкости W_3N_4 от температуры и давления. С повышением температуры теплоемкость нитрида увеличивается, а с повышением давления теплоемкость W_3N_4 уменьшается.

Из рис. 26 видно, что давление азота над системой W-N изменялось в широких диапазонах в зависимости от температуры и концентрации азота в вольфраме.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов хрома, молибдена, вольфрама

В системах Me-N нитриды элементов VI подгруппы в основном диссоциируют.

В системах Me-N нитриды элементов VI подгруппы испаряются в виде: 1) над системой Cr-N: $N_{2(r)}$, $Cr_{(r)}$, $CrN_{(r)}$; 2) над системой Mo-N: $N_{2(r)}$, $Mo_{(r)}$, $MoN_{(r)}$; 3) над системой W-N: $N_{2(r)}$, $W_{(r)}$, $WN_{(r)}$.

Ниже приведены энтальпии атомизации и образования газообразных молекул: CrN, MoN, WN (ΔH , кДж/моль).

| Молекула | $\Delta H_{at,0}^\circ$ | $\Delta H_{f,0}^\circ$ |
|-------------|-------------------------|------------------------|
| $CrN_{(r)}$ | 401 | 468 |
| $MoN_{(r)}$ | 493 | 648 |
| $WN_{(r)}$ | 564 | 757 |

Парциальное давление пара газообразных молекул нитридов Cr, Mo, W приведено ниже.

| T, K | 2000 | 2500 | 3000 |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $P(\text{MeN}_{(г)}), \text{ атм}$ | $1,1 \cdot 10^{-7} (\text{CrN})$ | $1,9 \cdot 10^{-7} (\text{MoN})$ | $2,1 \cdot 10^{-6} (\text{WN})$ |

Глава 13. Давление и состав пара над нитридами марганца, технеция, рения

Система марганец-азот

В системе марганец-азот в конденсированном состоянии образуются нитриды Mn_4N с областью гомогенности от 17 до 23% ат., а также Mn_2N , Mn_6N_5 , Mn_3N_2 , Mn_5N_2 , MnN , Mn_xN_4 , $Mn(N_2)_x$, где $x = 2-6$, которые менее стабильны и разлагаются при относительно не высоких температурах [26, 58, 116, 217, 400, 669, 1276, 1303, 1307].

Фолей и др. [1265] изучили тонкие пленки нитридов марганца составов $\varepsilon-Mn_4N$ и $\zeta-Mn_{10}N$.

Согласно данным справочника [62], в системе Mn-N существуют соединения $\varepsilon-(Mn_4N)$, $\zeta-(Mn_2N)$, $\eta-(Mn_3N_2)$, $\theta-(Mn_6N_5)$. Фаза $\varepsilon-(Mn_4N)$ устойчива при температуре до 1270 К и при этой температуре диссоциирует на ($\gamma-Mn$) и N_2 . При температуре 750 К фаза ε претерпевает магнитное превращение. Область гомогенности фазы ε , находящаяся при температуре 670 К при концентрации 19-20,7% ат. N, расширяется с повышением температуры, смещаясь в сторону Mn при температуре ~1240 К до 17,3% ат. N. Фаза $\zeta-(Mn_2N)$ диссоциирует при температуре 1240 К на фазу ε и N_2 . Фаза $\eta-(Mn_3N_2)$, существующая в области концентраций N 38,2-41% ат. при температурах 670 К, диссоциирует при ~970 К на фазу ζ и N_2 . Фаза $\theta-(Mn_6N_5)$ существует в интервале концентраций 45,7-47,9% ат. N при 670 К, при повышении температуры она несколько сдвигается в сторону меньших содержаний N при одновременном сужении области существования. Температура диссоциации фазы θ на фазу η и N_2 находится в пределах температур 850-870 К.

Испарение Mn

Пар над $Mn_{(т,ж)}$ состоит в основном из $Mn_{(г)}$. Давление пара марганца при комнатной температуре (298 К) составляет $5,9 \cdot 10^{-43}$ атм; в точке плавления (1517 К) давление равно $1,35 \cdot 10^{-3}$ атм, а 1 атм достигается при 2335 К. Заметно марганец начинает испаряться при температурах выше 1100 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1047 | 1131 | 1229 | 1347 | 1495 | 1692 | 1956 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Mn), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Mn_{(г)}) = 281,77$ кДж/моль [825].

Скорость испарения марганца (W) при комнатной температуре составляет $112,327 \cdot 10^{-43}$, в точке плавления (1517 К) становится равной $11,391 \cdot 10^{-3}$, а в точке кипения (2335 К) достигает $6,801$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения марганца в области температур 1050-2000 К описывается уравнением $\lg W = -13207/T + 6,62$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе марганец-азот и растворение азота в марганце

Жуков [361] изучал высокотемпературные условия поглощения азота марганцем от 6,68% до 7,13 масс.% азота. Давления диссоциации при этом изменялось от $3,7 \cdot 10^{-2}$ атм при 1448 К до 1,02 атм при 1183 К. Экспериментальные результаты приведены в таблице 226 и на рис. 28 (заштрихованная область 1).

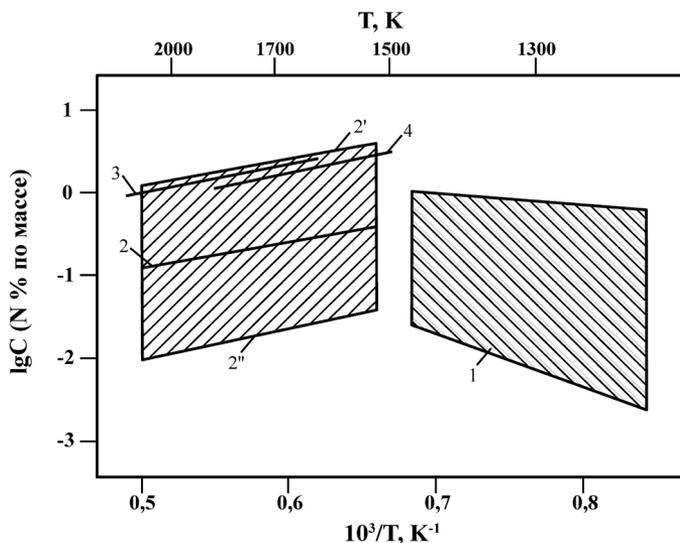


Рис. 28. Температурная зависимость растворения азота в марганце:

1. С масс.% N (заштрихованная область, изменение концентрации растворенного азота в марганце от 0,68 до 7,13 масс.% N, при давлении азота от 10^{-2} атм при 1200 К до 1 атм при 1448 К) [361];
- 2'', 2', 2. С масс.% N (заштрихованная область, изменение концентрации растворенного азота в марганце при различных внешних давлениях азота: 2'' – $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 2' – $P(N_2) = 100$ атм; 2 – $P(N_2) = 1$ атм) [116, 1086];
3. С масс.% N [1085]; 4. С масс.% N [1072].

Таблица 226. Давление диссоциации в системе Mn-N [361]

| T = 1183 К | | T = 1448 К | |
|------------|---------------------------|------------|---------------------------|
| N, масс.% | $P(N_2) \cdot 10^2$, атм | N, масс.% | $P(N_2) \cdot 10^2$, атм |
| 1,21 | 0,26 | 0,68 | 3,7 |
| 2,22 | 0,79 | 2,05 | 19,7 |
| 3,11 | 1,3 | 3,04 | 57,4 |
| 4,09 | 2,8 | 3,28 | 95,1 |
| 5,22 | 6,3 | 3,66 | 123,0 |
| 6,02 | 14,5 | | |
| 6,82 | 51,6 | | |
| 7,13 | 102,0 | | |

Сатох [308], обработав первичные экспериментальные данные работы [361] для температуры 1448 К, получил концентрационную зависимость давления азота при диссоциации нитридов в системе Mn-N в виде

$$\lg P(N_2, \text{атм}) = 0,5577x - (9,066 \cdot x^2 / 1000) - 1,812,$$

где x – содержание поглощенного марганцем азота, масс.%. По мнению Кубашевски и др. [170], результаты работ [308, 352, 361, 364, 365] по изучению равновесий в системе Mn-N не согласуются между собой и вызывают сомнение, т.к. использовались препараты, загрязненные кислородом.

Бараташвили и др. [1085] исследовали растворение азота в марганце методом нагрева образца марганца с помощью высокочастотного генератора при давлении азота в камере 1 атм. Содержание азота в охлажденном образце определялось химическим методом. Для области температур 1650-2000 К получено уравнение растворимости азота в жидком марганце в виде $\lg(\%N) = 3010/T - 1,457$ (рис. 28, прямая 3).

Гоккен [1072] экспериментальным методом изучил растворение азота в марганце и для области температур 1550-1800 К получил зависимость растворения азота в марганце в виде (рис. 28, прямая 4) $\lg(\%N) = 3090/T - 1,55$.

Мадар и др. [546] идентифицировали ряд новых сложных нитридов марганца со структурой перовскита: Mn_3AuN , Mn_3HgN , Mn_3SnN , Mn_3PtN , Mn_3PdN , Mn_3RhN , Mn_3GaN , Mn_3ZnN и твердых растворов на их основе.

Кудиелка и др. [1086] изучили систему Mn-N в области составов азота 7,1-23,6 ат.% N с помощью рентгеновского метода. Изучено также растворение азота в области температур 1170-1400 К при давлении азота от 1 атм до 10^{-2} атм. Результаты по растворению азота составили от 5 ат.% N ($T = 1400$ К) и $P(N_2) = 10^{-2}$ атм и 20 ат.% N при 1 атм и $T = 1100$ К. Экспериментальные результаты в работе [1086] даны графически.

Фромм и др. [116], используя экспериментальные результаты работ [1072, 1085, 1086], приводят уравнение для растворимости азота в жидком марганце для области температур 1540-2020 К в виде $\lg c = 1/2 \lg P - 2,32 + 2920/T$. Результаты по растворимости азота в марганце приведены в таблице 227 и на рис. 28 (заштрихованная область 2'-2-2").

Таблица 227. Растворимость азота в $Mn_{(ж)}$ ($c(N)$, масс.%) [116]

| T, K $P, \text{атм};$ $c, \text{масс.}\%$ | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|
| $P = 100 \lg c$ | 0,511 | 0,39 | 0,30 | 0,22 | 0,14 |
| $P = 1 \lg c$ | -0,45 | -0,61 | -0,70 | -0,78 | -0,86 |
| $P = 10^{-2} \lg c$ | -1,495 | -1,61 | -1,71 | -1,78 | -1,86 |

Эндрюс и др. [669, 1068] исследовали реакции взаимодействия лазерно-распыленного марганца с атомами и молекулами азота. Продукты реакции осаждались на матрицы из аргона с примесью азота при 6-10 К. С помощью инфракрасной спектроскопии и расчетными методами находили молекулы MnN и большое количество комплексов $Mn(N_2)_x$ ($x = 2-6$) различного структурного строения.

Лайневейбер и др. [217] методами рентгеновской и высокотемпературной нейтронной дифракции исследовали кристаллические структуры, находящиеся в области фазовой диаграммы Mn-N_x (где 0,39 < x < 0,48). Это область ζ-(Mn₃N₂-Mn₂N). При температурах ниже 870 К для MnN_{0,457} и MnN_{0,472}, а также для MnN_{0,458} при температурах выше 870 К, наблюдаются новые сверхструктуры. Полученные данные, как считают авторы работы [217], требуют пересмотра фазовой диаграммы Mn-N. На рис. 28 приведены температурные зависимости изменения концентрации растворенного азота в марганце по данным различных авторов [116, 361, 1072, 1086]. Согласие результатов вполне удовлетворительное. Пока нет экспериментальных данных по давлению пара газообразных молекул нитридов марганца.

Система технеций-азот

По данным справочника [62], диаграмма состояния N-Tc не построена. В атмосфере N₂ при 670-1170 К технеций не реагирует с азотом, параметры решетки остаются неизменными. При температурах 1170-1370 К Tc образует с азотом нитрид, имеющий ГЦК структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 0,3980 \div 0,3985$ нм в зависимости от содержания азота. Максимальное содержание N в нитриде TcN соответствует 41,8% ат. Эта нитридная фаза состава TcN_{0,76} соответствует нестехиометрическому составу TcN.

В работе [26] указано, что Tc с азотом не образует стойких нитридов, а фаза TcN_{0,76} диссоциирует в вакууме при 453 К. Нитрид технеция получали в ряде работ [1061, 1065, 1066].

Испарение Tc

Давление пара технеция при комнатной температуре (298 К) составляет $1,1 \cdot 10^{-106}$ атм, в точке плавления (2473 К) давление равно $5,9 \cdot 10^{-7}$ атм, а 1 атм достигается при 4841 К [26]. Для насыщенных паров технеция получено [26] (см. ниже).

| Т, К | 298-1000 | 1000-2473 | 2473-4840 |
|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| lgP ^o (Tc), атм | -33826/T + 7,55 | -33670/T + 7,39 | -31468/T + 6,5 |

Скорость испарения технеция (W) при комнатной температуре составляет $27,98 \cdot 10^{-106}$, в точке плавления (2473 К) становится равной $5,26 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (4841 К) достигает $6,31$ г/см²·сек [63].

Диссоциация и испарение нитридов в системе технеций-азот

Нам не известны работы по термодинамике диссоциации и испарения нитридов в системе Tc-N.

Трзебиатовски и др. [1065] получили нитрид технеция состава TcN_{0,76} при нагревании NH₄TcO₄ в токе аммиака при температурах 970-1370 К и более длительных выдержках.

Виноградов и др. [1066] изучили состав промежуточных фаз, образующихся при термоллизе NH_4TcCl_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{TcBr}_6$ в интервале температур 650-1070 К в атмосфере аргона. При температуре 650 К получен нитрид технеция состава $\text{TcN}_{0,75}$. Установлена линейная зависимость изменения параметра решетки нитридных фаз технеция от концентрации азота в области 650-770 К. В области 870-970 К обнаружен металлический технеций, т.е. происходит диссоциация нитридов технеция.

Дзюллермет и др. [1064] расчетными методами определили энтальпию образования молекулы нитрида технеция $\text{TcN}_{(г)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{TcN}_{(г)}) = 90 \pm 14$ кДж/моль.

Паскуалини и др. [1061] предложили новый эффективный метод получения нитридов технеция ($\text{Tc}\equiv\text{N}$), содержащих кратное число химических связей $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}]\text{TcN}$.

Век и др. [755] теоретическими методами рассчитали структуры и свойства фаз нитридов технеция. Исследована возможность существования гексагональных субнитридов Tc_3N и Tc_2N . Проведено их сравнение с Tc и TcN для оценки связей между структурой, Tc/N стехиометрией и свойствами $\text{Tc}-\text{N}$ системы. Даны рисунки кристаллических структур Tc , TcN , Tc_2N , Tc_3N .

Система рений-азот

В системе рений-азот в конденсированном состоянии установлено образование нестабильных нитридов рения Re_2N и Re_3N , которые диссоциируют в вакууме при ~ 453 К [26].

Согласно данным справочника [62], растворимость N и Re определяли насыщением N проволоки из Re диаметром 0,3-1 мм в течение 10 мин в интервале температур 1870-3270 К и при давлении 200-800 атм. Растворимость N и Re весьма мала и составляет $0,6 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-30}$ ат. при давлении 1 атм.

Самсоновым и др. [1060] методом нагрева перрената аммония в NH_3 при 570-630 К получен нитрид $\text{ReN}_{0,43}$ с ГЦК решеткой ($a = 0,392$ нм). Указывается также на образование нестабильных нитридов ReN_2 и Re_3N , диссоциирующих при температуре 550 К в вакууме и обладающих широкими областями гомогенности.

В последние годы в работах [679, 977, 1051-1057, 1178, 1318] с применением новых методов получали нитриды рения разных составов.

Испарение Re

Пар над $\text{Re}_{(г,ж)}$ состоит в основном из $\text{Re}_{(г)}$. Давление пара рения при комнатной температуре (298 К) составляет $1,6 \cdot 10^{-128}$ атм; в точке плавления (3453 К) давление равно $4,05 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 5869 К. Заметно рений начинает испаряться при температуре выше 3000 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 2804 | 3021 | 3275 | 3584 | 3972 | 4454 | 5067 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $P(\text{Re}), \text{атм}$ | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^\circ(\text{Re}_{(г)}) = 773,26$ кДж/моль [825].

Скорость испарения рения (W) при комнатной температуре составляет $56,080 \cdot 10^{-128}$, в точке плавления (3453 К) становится равной $41,701 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (5869 К) достигает $7,898 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения рения в области температур 2800–4500 К описывается уравнением $\lg W = -36866/T + 7,21$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе рений-азот и растворимость азота в рении

Нам не известны работы по термодинамике испарения и диссоциации нитридов в системе Re-N.

В работах [977, 1052] химическим методом при взаимодействии NH_4ReO_4 с ReCl_2 и температурах 570–630 К получили нитриды рения составов $\text{ReN}_{0,43}$, $\text{ReN}_{0,34}$.

Фромм и др. [116, 1003, 1062] для области температур 2270–3020 К приводят зависимость растворимости азота в рении от температуры и давления азота в виде $\lg c(\text{масс.}\%) = 1/2 \lg P - 3,08 - 3500/T$. Полученные результаты по этому уравнению приведены и на рис. 29 и в таблице 228.

Таблица 228. Растворимость азота в рении при различных температурах и давлениях азота [116, 1003, 1062]

| $T, \text{ К}$ $P(\text{N}_2)$ $c(\text{N}), \text{ масс.}\%$ | 2300 | 2600 | 2800 | 3000 |
|---|------|------|------|------|
| $c(\text{N}), \text{ масс.}\% \cdot 10^4$ при $P = 100 \text{ атм}$ | 2,5 | 3,7 | 4,7 | 5,6 |
| $c(\text{N}), \text{ масс.}\% \cdot 10^5$ при $P = 1 \text{ атм}$ | 2,5 | 3,7 | 4,7 | 5,6 |
| $c(\text{N}), \text{ масс.}\% \cdot 10^6$ при $P = 0,01 \text{ атм}$ | 2,5 | 3,7 | 4,7 | 5,6 |

Хак и др. [1053] методом имплантации ионов азота в тонкие пленки рения при различных температурах и высоком вакууме получили различные нитриды рения составов $\text{ReN}_{0,09}$; $\text{Re}_{0,69}\text{N}_{0,31}$; $\text{Re}_{0,55}\text{N}_{0,45}$; ReN .

Балфоур и др. [1123, 1124] получали в паровой фазе молекулы нитрида рения ($\text{ReN}_{(r)}$) с помощью лазерного испарения прутков металлического рения, находящегося в потоке NH_3 . С помощью квадрупольного спектрометра изучали спектр в видимой области 370–542 нм моонитрида рения.

Балфоур и др. [679] с помощью лазерного испарения металлического рения (пруток диаметром 5 мм) в вакууме около 10^{-8} атм получали плазму, которая в дальнейшем взаимодействовала с потоком смеси газа гелия и пятью процентами аммония. В результате получали спектр из изотопов нитрида рения [$^{185}\text{ReN}(37,4\%)$ и $^{187}\text{ReN}(62,6\%)$]. Изучена электронная конфигурация для возбужденного состояния ReN .

Кларк и др. [1054] получали нитрид рения Re_3N при давлениях 31 атм азота и температурах 523–613 К.

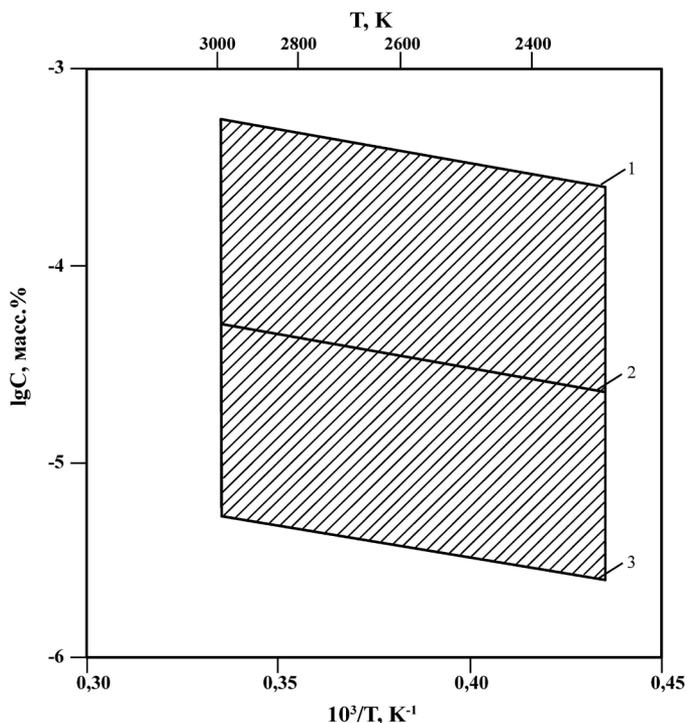


Рис. 29. Температурная зависимость растворения азота в рении [116, 1003, 1062]:

1. при $P(100(N_2))$ атм, C масс.% N);
2. при $P(1(N_2))$ атм, C масс.% N);
3. при $P(0,01(N_2))$ атм, C масс.% N).

Кожима и др. [1055], используя NH_4ReO_4 при температуре 623 К и давлении азота 1 атм, синтезировали смесь $Re_3N + Re$.

Сото и др. [1056] с помощью пульсирующего лазера в высоком вакууме до 10^{-12} атм получали пленки нитридов рения ReN_x разных составов $0,2 < x < 1,3$.

Зао и др. [1022, 1139] из первых принципов теоретически провели изучение структуры, электронных и механических свойств ReN_2 при давлениях до 10^6 атм. В работе [1139] оценена энтальпия образования ReN равная 155 кДж/моль.

Фучигами и др. [1057] с помощью пульсирующего лазера синтезировали пленки нитридов рения ReN_x ($x = 0,17-0,22$).

Фридрич и др. [1051] показали, что при давлениях $1,5 \cdot 10^5$ атм и температурах 1600-2400 К можно получать нитриды рения Re_2N и Re_3N . Это делалось на специальных установках с лазерным нагревом образцов.

Кавамура и др. [1318] синтезировали динитрид рения (ReN_2) с помощью химической схемы $ReCl_5 + 2 Li_3N + x NaCl \rightarrow ReN_2 + 5 LiCl + x NaCl$ при молярных соотношениях $ReCl_5:Li_3N:NaCl = 1:10:50$, давлениях $7,7^{+4}$ атм и температурах 1473-1873 К в течение от 1 часа до 10 часов. Даны рисунки структур ReN_2 .

Из приведенного обзора видно, что в паре над системой Re-N с помощью лазера и масс-спектрометра найдены газообразные молекулы $\text{ReN}_{(r)}$ [679, 1123, 1124]. Термодинамические свойства молекул $\text{ReN}_{(r)}$ не изучены.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов марганца, технеция, рения

В литературе отсутствуют экспериментальные результаты по термодинамическим свойствам газообразных нитридов марганца, технеция, рения.

Глава 14. Давление и состав пара над нитридами железа, кобальта и никеля

Система железо-азот

Диаграмма состояния Fe-N построена и является метастабильной, Fe с N образует нитриды Fe_4N , Fe_2N , Fe_3N , FeN , ϵ - $Fe_{2-3}N$ и метастабильный нитрид $Fe_{16}N_2$ (Fe_8N) (азотистый мартенсит). Растворимость N в (α -Fe), находящемся в равновесии с Fe_4N , при температуре 860 К составляет 0,4% ат. [62, 393, 622, 460, 808, 1037-1039, 1041-1050, 1058, 1180, 1267, 1275, 1283, 1295-1306, 1415].

Бруллер и др. [1210] синтезировали нитрид железа FeN_4 .

Киан и др. [1214] методами расчета изучили электронную структуру и поляризацию на границе раздела молекулы Fe_4N с органическими соединениями. Наблюдается сильная связь между Fe_4N и органическими молекулами.

Нива и др. [1226] синтезировали высококоординированные нитриды железа при высоких давлениях ($3 \cdot 10^5$ атм), температурном и лазерном нагреве. Даны рисунки структур FeN_2 .

Испарение Fe

Пар над $Fe_{(г,ж)}$ состоит в основном из $Fe_{(г)}$. Давление пара железа при комнатной температуре (298 К) составляет $1,6 \cdot 10^{-65}$ атм; в точке плавления (1809 К) давление равно $3,4 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 3145 К. Заметно железо начинает испаряться при температуре выше 1800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1481 | 1594 | 1728 | 1890 | 2093 | 2348 | 2680 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Fe), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,298}(Fe_{(г)}) = 415,08$ кДж/моль [825].

Скорость испарения железа (W) при комнатной температуре составляет $30,712 \cdot 10^{-65}$, в точке плавления (1809 К) становится равной $26,488 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (3145 К) достигает $5,909$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения железа в области температур 1400-2500 К описывается уравнением $\lg W = -19435/T + 7,06$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе железо-азот и растворимость азота в железе

Исследование равновесия в системе железо-азот, растворимость и десорбция азота в железе изучалась в ряде работ [116, 360-362, 368-385, 387, 1025-1029, 1031-1034, 1037-1041, 1050, 1067, 1074, 1076].

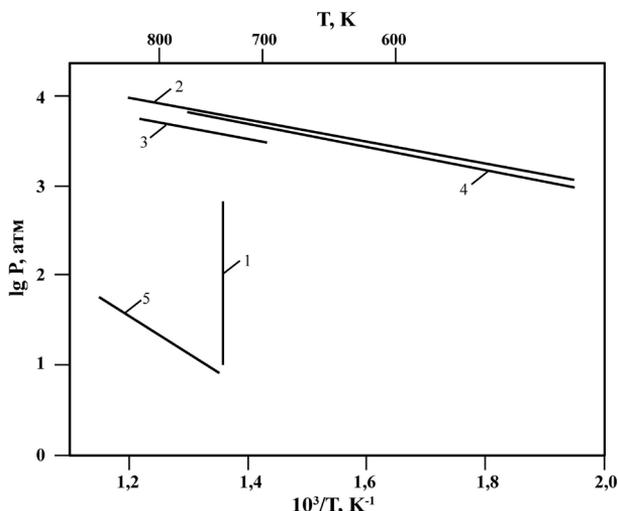


Рис. 30. Температурная зависимость давления пара азота при диссоциации нитридов железа: 1. $P(N_2)$ над (Fe-N) при 730 К [368]; 2. $P(N_2)$ над Fe_4N [381]; 3. $P(N_2)$ над Fe_4N [370, 371]; 4. $P(N_2)$ над Fe_4N [384]; 5. $P(N_2)$ над Fe_4N [1046].

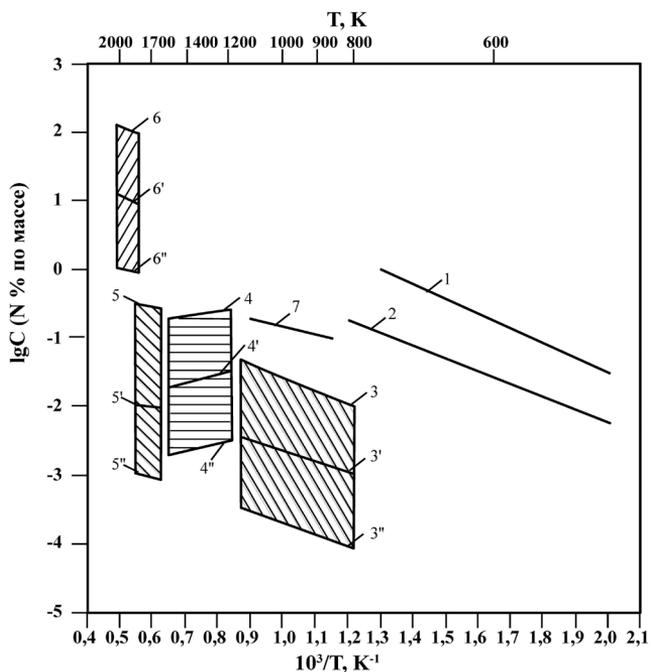


Рис. 31. Растворимость азота в железе при различных температурах и давлениях азота над системой (Fe-N), (по данным [116, 1076], линии от 1 до 6''):
 1. в α -Fe при равновесии с Fe_8N ; 2. в α -Fe при равновесии с Fe_4N ; 3. в α -Fe при $P(N_2) = 100$ атм; 3'. в α -Fe при $P(N_2) = 1$ атм; 3''. в α -Fe при $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 4. в γ -Fe при $P(N_2) = 100$ атм; 4'. в γ -Fe при $P(N_2) = 1$ атм; 4''. в γ -Fe при $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 5. в δ -Fe при $P(N_2) = 100$ атм; 5'. в δ -Fe при $P(N_2) = 1$ атм; 5''. в δ -Fe при $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 6. в $Fe_{(ж)}$ при $P(N_2) = 100$ атм; 6'. в $Fe_{(ж)}$ при $P(N_2) = 1$ атм; 6''. в $Fe_{(ж)}$ при $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 7. в α -Fe [1037].

В ранних работах [1025, 1026, 1027] пытались получать нитриды железа прямо из их элементов и оценивать давление азота при диссоциации, которое проходило в области температур 720-870 К.

Нойс и др. [368] манометрически определили общее давление азота при диссоциации Fe_xN по реакции и температуре 730 К

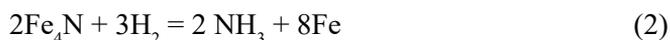


В таблице 229 и на рис. 30 (прямая 1) приведены экспериментальные результаты.

Таблица 229. Давление азота при диссоциации твердого нитрида железа различного состава при 730 К [368]

| Твердая фаза Fe_xN | Состав | Давление азота (P, атм) |
|----------------------|---------|-------------------------|
| От 17:1 до 9:1 | Fe_8N | 20 |
| 7,7:1 | Fe_4N | 102 |
| 4,9:1 | Fe_2N | 590 |
| 2,6:1 | Fe_2N | 41 |

Эмметт и др. [370, 371] статическим и рентгенографическим методами исследовали равновесие реакций



в области температур 690-793 К. Это дало возможность определить давление диссоциации Fe_4N . Результаты приведены в таблице 230 и на рис. 30 (прямая 3).

Таблица 230. Давление диссоциации Fe_4N [370, 371]

| T, К | P(N ₂), атм | T, К | P(N ₂), атм |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| 693 | 4250 | 733 | 5400 |
| 717 | 4300 | 793 | 5600 |

Пеарсон и др. [381], основываясь на работах Эмметта, для реакции



и области температур 298-860 К дают зависимость для энергии Гиббса в виде $\Delta G^\circ = -5800 + 24,5 T$, из которой получаем уравнение зависимости давления азота при диссоциации Fe_4N (см. рис. 30, прямая 2) $lgP(N_2, атм) = -1268/T + 5,56$.

Эллиотт и др. [1046, 1076] для давления азота при диссоциации Fe_4N в области температур 300-870 К приводят зависимость (рис. 30, прямая 5) $lgP(N_2, атм) = -481/T + 4,2$. Получены результаты по растворимости азота в жидком железе.

В работах [116, 368, 383, 385, 1025-1029, 1031-1034, 1037-1050] исследовали давление диссоциации нитридов железа и растворимость азота в α -Fe + Fe_8N ; α -Fe + Fe_4N ; α -Fe; γ -Fe; δ -Fe; $Fe_{(ж)}$ при различных температурах и давлениях азота. Результаты в виде уравнений и абсолютных величин

приведены в таблицах 231, 232 и на рис. 31 (прямые 1, 2, 7 и заштрихованные области 3, 4, 5, 6).

Таблица 231. Растворимость азота в различных фазах железа

| Фазы Fe | T, K | $\lg(c(N)\% \text{ атм}/P(N_2)^{1/2})$ | $\lg c(N)\% \text{ масс. } P(N_2) = 1 \text{ атм}$ | Литература |
|----------------------------------|-----------|--|--|-------------------|
| α -Fe | 770-1180 | -1825/T-1,60 | -1825/T-0,76 | [116, 1038, 1043] |
| γ -Fe | 1180-1160 | 420/T-2,77 | 420/T-1,93 | [116, 1038, 1043] |
| δ -Fe | 1160-1810 | -1330/T-1,18 | -1330/T-2,02 | [116, 1043] |
| Fe _(ж) | 1810-2020 | -251/T-2,06 | -251/T + 1,22 | [116, 1048] |
| α -Fe + Fe ₄ N | 450-860 | -1810/T + 1,69 | -1810/T + 1,69 | [116, 1042, 1049] |
| α -Fe + Fe ₈ N | 320-570 | -2160/T + 3,12 | -2160/T + 2,52 | [116, 1042] |

Таблица 232. Растворимость азота в разных фазах железа при различных температурах и давлениях азота [116, 1038, 1039, 1042, 1043, 1048, 1049]

| | | | | |
|--|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| α-Fe + Fe₈N [рис. 31 (1)] | T, K | 400 | 500 | 670 |
| | $[P_1 \cdot 10^{-2}]c^* \cdot 10^3$ | 0,525 | 6,2 | 78,0 |
| | $[P_2 \cdot 1]c^* \cdot 10^2$ | 0,525 | 6,2 | 78,0 |
| | $[P_3 \cdot 10^2]c^* \cdot 10^1$ | 0,525 | 6,2 | 78,7 |
| α-Fe + Fe₄N [рис. 31 (2)] | T, K | 450 | 700 | 850 |
| | $[P_1 \cdot 10^{-2}]c^* \cdot 10^2$ | 0,047 | 1,26 | 3,6 |
| | $[P_2 \cdot 1]c^* \cdot 10^1$ | 0,047 | 1,26 | 3,6 |
| | $[P_3 \cdot 10^2]c^* \cdot 10^1$ | 0,47 | 12,6 | 36,3 |
| α-Fe [рис. 31 (3 заштрихованная область)] | T, K | 800 | 1000 | 1200 |
| | $[P_1 \cdot 10^{-2}]c^* \cdot 10^4$ | 2,88 | 8,15 | 16,8 |
| | $[P_2 \cdot 1]c^* \cdot 10^3$ | 0,91 | 2,56 | 5,25 |
| | $[P_3 \cdot 10^2]c^* \cdot 10^2$ | 0,92 | 2,58 | 5,23 |
| γ-Fe [рис. 31 (4 заштрихованная область)] | T, K | 1200 | 1400 | 1600 |
| | $[P_1 \cdot 10^{-2}]c^* \cdot 10^3$ | 2,62 | 2,35 | 2,15 |
| | $[P_2 \cdot 1]c^* \cdot 10^2$ | 2,62 | 2,35 | 2,15 |
| | $[P_3 \cdot 10^2]c^* \cdot 10^1$ | 2,62 | 2,35 | 2,15 |
| δ-Fe [рис. 31 (5 заштрихованная область)] | T, K | 1600 | 1700 | 1800 |
| | $[P_1 \cdot 10^{-2}]c^* \cdot 10^3$ | 9,8 | 1,1 | 1,2 |
| | $[P_2 \cdot 1]c^* \cdot 10^2$ | 9,8 | 1,1 | 1,2 |
| | $[P_3 \cdot 10^2]c^* \cdot 10^1$ | 3,1 | 3,45 | 3,8 |
| Fe_(ж) [рис. 31 (6 заштрихованная область)] | T, K | 1810 | 1900 | 2020 |
| | $[P_1 \cdot 10^{-2}]c^* \cdot 10^3$ | 1,2 | 1,23 | 1,26 |
| | $[P_2 \cdot 1]c^* \cdot 10^2$ | 12,02 | 12,03 | 12,59 |
| | $[P_3 \cdot 10^2]c^* \cdot 10^1$ | 120,2 | 123,1 | 125,9 |

Примечание: $P_1 = P(N_2) \cdot 10^{-2}$ атм; $P_2 = P(N_2) \cdot 1$ атм; $P_3 = P(N_2) \cdot 100$ атм; $c^* = c(N)\% \text{ масс.}$

Милинская и др. [1037] волюмометрическим методом в области 990-1120 К исследовали растворимость азота в α -Fe. Получено уравнение зависимости концентрации азота в α -Fe в виде (см. рис. 31, прямая 7) $\lg[\%N]_{\text{масс}} = -1960/T + 1,22$. Энтальпия растворения азота в α -Fe составила 35 кДж/моль. Результаты по растворению азота в α -Fe оказались завышены.

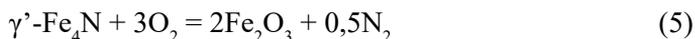
Флидлидер и др. [384] статическим методом в среде аргона измерили температурную зависимость давления азота при диссоциации Fe_4N . Получено уравнение температурной зависимости $P(\text{N}_2)$ (атм) в виде (рис. 30, прямая 4) $\lg P(\text{N}_2) = -4254/T + 6,625$. Полученная стандартная энтальпия образования Fe_4N равная 81,5 кДж/моль значительно отличается от общепринятых значений [170, 171].

В работах [1028, 1031, 1032] различными методами получен на тонких пленках нитрид железа состава Fe_{16}N_2 . Изучен ряд физических свойств нитрида и дана кристаллическая структура Fe_{16}N_2 .

Бломберг и др. [612, 1071], используя методы сравнения и расчетные энергии диссоциации для молекулы FeN, предлагают величину равную 203 кДж/моль, а для молекулы FeN_2 разрыв связи Fe-N₂ составляет -106 кДж/моль.

Фидлер и др. [1033] провели обзор литературы по энергетическому состоянию молекулы $\text{FeN}_{(r)}$ и исследованию ее энергии диссоциации. Проведенное теоретическое исследование по термической стойкости показало, что для разных энергетических состояний молекулы $\text{FeN}_{(r)}$ энергия диссоциации колеблется от 85 кДж/моль до 180 кДж/моль. Энергия возбужденного состояния молекулы $\text{FeN}_{(r)}$ в зависимости от выбранной симметрии, электронного состояния и метода расчета составляла от 10 кДж/моль до 160 кДж/моль.

Джакобсом и др. [642, 650, 713] с применением ряда методов (порошковой дифракции нейтронов, высокотемпературной калориметрии и др.) определены структуры ζ - Fe_2N ; ϵ - Fe_3N ; γ - Fe_4N . Даны рисунки найденных структур нитридов железа. Показано, что химическая связь между Fe и N имеет в основном ковалентную природу. С применением метода высокотемпературной калориметрии при 975 К растворение в расплаве $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ определены энтальпии образования нитридов железа γ' - Fe_4N ; ϵ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1+y}$ ($y = 0; 0,10; 0,22; 0,30; 0,33$); ζ - Fe_2N ; γ'' - $\text{FeN}_{0,91}$. Растворение нитрида γ' - Fe_4N происходит по реакции



Полученные энтальпии образования нитридов железа из элементов приведены в таблице 233.

$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{FeN}_x) = -65,23 \cdot x + 13,48$ кДж/моль для всех нитридов. Экстраполяция к $x = 1$ приводит к значению $\Delta H_f = 13,48$ кДж/моль. Нитриды с $x < 0,2$ термически нестабильны и не получены в однофазном состоянии.

По расчетным данным работы [26], при 298 К соединение Fe_4N при диссоциации повышает давление азота до 380 атм, а при 117 К $P(\text{N}_2) = 1$ атм.

Таблица 233. Энтальпии образования нитридов железа [713]

| Нитрид | $\Delta H_{\text{с298}}^{\circ}$, кДж/моль |
|--|---|
| $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ | $85,2 \pm 46,8$ |
| $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ | $-12,17 \pm 20,26$ |
| $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ | $-40,00 \pm 9,87$ |
| $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,10}$ | $-23,78 \pm 11,46$ |
| $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,22}$ | $-45,05 \pm 8,00$ |
| $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,30}$ | $-35,33 \pm 10,01$ |
| $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,33}$ | $-43,33 \pm 6,50$ |
| $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ | $-34,30 \pm 7,84$ |
| $\gamma''\text{-FeN}_{0,91}$ | $-47,08 \pm 3,47$ |

Эндрюс и др. [1068, 1078, 1079] при распылении мишеней из железа с помощью лазера и последующим осаждением в матрицы из смесей аргона и азота при 10 К и применяя метод инфракрасной спектроскопии, нашли молекулы $\text{Fe}(\text{NN})_x$, NNFeNN , FeNN , FeN , NFeN , Fe_2N , NFeFeN .

Такахаси и др. [730] выращивали пленки FeN на стеклянных подложках химическим осаждением в потоке азота из паров. Парогазовая фаза получалась при взаимодействии FeCl_3 и NH_3 и температурах 673-923 К. Методом рентгенографии показано, что $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ имеет гексагональную структуру. Скорость роста пленки увеличивалась с увеличением температуры, максимальная скорость около 1,39 нм/с наблюдалась при 923 К.

Кухнен и др. [712] расчетными методами определили зонные структуры для замещенных нитридов железа Fe_4N , PdFe_3N , MnFe_3N , SnFe_3N , которые теоретически получались при давлении от $2,6 \cdot 10^5$ атм до $7,6 \cdot 10^5$ атм.

Айуши и др. [1034] спектроскопическим методом изучили газообразную молекулу $\text{FeN}_{(r)}$. Молекула $\text{FeN}_{(r)}$ была получена с помощью реакции атомов Fe с NH_3 , охлажденных до низких температур и испаренных с помощью лазерной техники. Оценена энергия диссоциации молекулы $\text{FeN}_{(r)}$, которая составила 230 кДж/моль.

Леин и др. [839, 862] теоретически, расчетными методами изучали структуру и термодинамические величины молекул $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$. Энергии образования реакций 6, 7 равны – для реакции 6: -418 ± 4 кДж/моль, а для реакции 7: -1045 ± 40 кДж/моль.



Даны рисунки структур полученных молекул $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ и $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$.

Лукашев и др. [1159] теоретическими методами изучили структуру молекулы FeN при давлениях до $5 \cdot 10^5$ атм. Оценили энергию образования FeN на уровне 1160 кДж/моль.

Леиневебер и др. [258] экспериментально из порошка железа (состав 99,9%) при взаимодействии со смесью NH_3/H_2 получили нитрид железа состава $\text{FeN}_{0,433}$, который исследовался рентгенографически. Теоретически было исследовано расширение дифракционных линий кристаллической решетки, что позволило определить отклонение состава азота 0,433 на 0,008.

Ванг и др. [241] получили тонкие пленки Fe-N на стеклянных подложках при температурах 420-520 К и разной продолжительности магнетронным напылением при постоянном токе в атмосфере N_2/Ar . Исследованы состав, структура и магнитные свойства пленок. Проанализирован рост фазы $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ на поверхности пленок FeN.

Райнер и др. [108, 189] с использованием РСТА в ячейке алмазной наковальни проводили выращивание монокристаллов $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$, Fe_2N при высоком давлении до $3,3 \cdot 10^5$ атм и температурах до 1600 К. Неэмпирическими методами рассчитаны электронная структура и общая энтальпия образования Fe_3N и $\text{Fe}_3\text{N}_{1,1}$, которая соответственно равна -28,5 кДж/моль и -22,6 кДж/моль. Для нитридов Fe_2N и Fe_4N энтальпия образования составила соответственно -12,1 кДж/моль и -20,4 кДж/моль.

Дэ Оливейра и др. [761] расчетными методами для различных низкоэнергетических состояний изучили энергии диссоциации моноснитрида железа (FeN), которые получились равными от 90 кДж/моль до 380 кДж/моль. Для основного состояния молекулы FeN в работе [761] рекомендовано значение энергии диссоциации равное 146 кДж/моль. В работах [1033] и [1034] получено соответственно 184 кДж/моль и 230 кДж/моль.

Счнепп и др. [914] с помощью синхронного рентгеноструктурного анализа (в *in situ*) изучали при 900 К структуру полученных нитридов железа. Показано, что образцы нитридов могут быть составов $\text{Fe}_3\text{N}_{1,1}$, $\text{Fe}_3\text{N}_{1,0}$, $\text{Fe}_3\text{N}_{0,9}$. Сони и др. [1036], используя расчетные методы, изучили структуру и другие свойства моноснитрида железа. Нам не известны работы по исследованию термодинамических свойств газообразных нитридов железа.

Система кобальт-азот

В системе кобальт-азот установлено существование двух нитридов: Co_3N и Co_2N , которые стабильны. Co_3N имеет гексагональную решетку, а Co_2N – ромбическую искаженную гексагональную упаковку [62, 229, 393, 397, 459, 634, 1356].

Азот практически не растворим в кобальте при температуре 1870 К. При электронно-графическом изучении нитридов кобальта в тонких пленках найдены нитриды CoO , Co_3N , Co_xN , Co_4N , $\text{Co}_{5,47}\text{N}$, CoN_x и CoN_4 [58, 62, 116, 1188, 1210, 1308-1312, 1419].

Нива и др. [1226] при высоких давлениях ($3 \cdot 10^5$ атм) и высоких температурах (лазерный нагрев) синтезировали высококоординированные нитриды кобальта (CoN_2). Даны рисунки структур.

Шмит-Дюмон и др. [1161] получили нитриды кобальта составов $\text{CoN}_{0,8}$, $\text{CoN}_{0,9}$ при разложении $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$.

Испарение Co

Пар над $\text{Co}_{(т.ж)}$ состоит в основном из атомов $\text{Co}_{(г)}$. Давление пара кобальта при комнатной температуре (298 К) составляет $5,5 \cdot 10^{-68}$ атм; в точке плавления (1768 К) давление равно $7,23 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 3201 К. Заметно кобальт начинает испаряться при температурах выше 1800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1535 | 1652 | 1790 | 1959 | 2167 | 2425 | 2757 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Co), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,298}^{\circ} \text{Co}_{(г)} = 428,1$ кДж/моль [825].

Скорость испарения кобальта (W) при комнатной температуре составляет $108,447 \cdot 10^{-68}$, в точке плавления (1768 К) становится равной $58,528 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (3201 К) достигает $6,016$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения кобальта в области температур 1500-2500 К описывается уравнением $\lg W = -20343/T + 7,19$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе кобальт-азот и растворимость азота в кобальте

В работах [116, 1058, 1059, 1075] представлены экспериментальные результаты по растворимости азота в $\text{Co}_{(ж)}$. Дана зависимость по растворению азота в $\text{Co}_{(ж)}$ в виде $\lg c = 1/2 \lg P - 2,0 - 2190/T$ для области температур 1820-2000 К (см. табл. 234 и рис. 32).

Таблица 234. Растворимость азота в жидком кобальте при различных температурах и давлениях (P(N₂) атм, c(N)% ат.) [116, 1058, 1059, 1075]

| Т, К | | 1800 | 1900 | 2000 |
|-----------------------------------|---------------------|------|------|------|
| P ₁ = 10 ⁻² | c · 10 ⁵ | 6,1 | 7,1 | 7,9 |
| P ₂ = 1 | c · 10 ⁴ | 6,0 | 7,1 | 9,9 |
| P ₃ = 10 ² | c · 10 ³ | 6,0 | 7,1 | 9,9 |

Баушлихер и др. [1070] подсчитали энергию связи для соотношения $\text{Co}^+ \cdot \text{N}_2$, которая составила около 111 кДж/моль.

Сузуки и др. [634] методом напыления получен нитрид кобальта CoN в виде отдельной фазы. Показано, что соединение CoN устойчиво до температуры 504 К, а при температурах 509 К разлагается в смесь CoN_δ - Co_2N . После ряда превращений при 573 К образуется конечный продукт α -Co. Дана кристаллическая структура CoN.

Ашер и др. [1077] с помощью лазера изучали оптические спектры возбуждения газовой фазы ионов CoN_2^+ по реакции



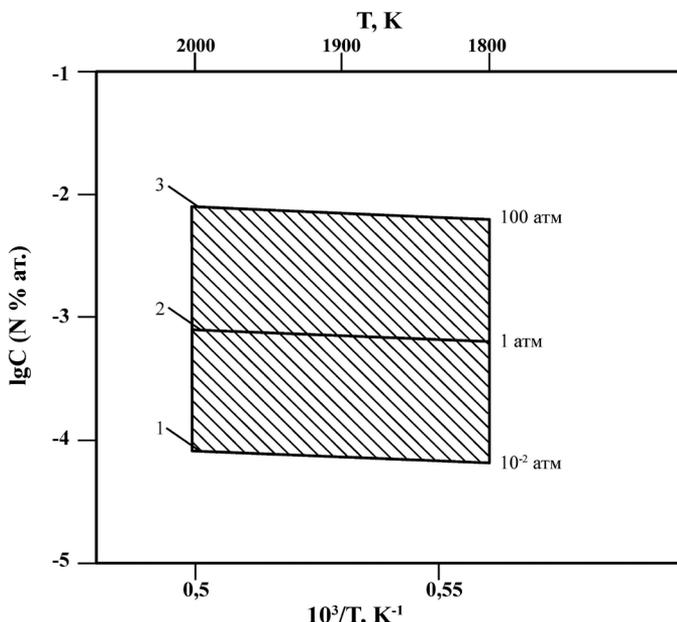


Рис. 32. Растворимость азота в жидком кобальте [116, 1058, 1059, 1075]:
 1. в $Co_{(ж)}$ при $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 2. в $Co_{(ж)}$ при $P(N_2) = 1$ атм; 3. в $Co_{(ж)}$ при $P(N_2) = 100$ атм.

Адамо и др. [664] провели теоретическое изучение (методом функционала плотности) природы связи в кобальт-азотном комплексе CoN_2^+ . Энергии диссоциации комплекса CoN_2^+ в зависимости от электронного состояния и метода исследования составили: а) для состояния $^3\Delta$ – в пределах 256-232 кДж/моль, б) для состояния 3A_2 – в пределах 124-112 кДж/моль, в) для состояния $^5\Sigma$ – в пределах 96-81 кДж/моль.

Эндрюс и др. [676, 1068, 1069, 1078, 1079] исследовали реакции взаимодействия атомов кобальта с атомами азота. Атомы азота находились в твердом состоянии при 10 К, а атомы кобальта получались с помощью лазера. Продукты реакции осаждались на матрицы из твердого аргона и азота при 10 К. С помощью инфракрасной спектроскопии и расчетными методами находили молекулы $[(NN)_x \cdot CoN]$, CoN_2 , Co_2N .

Сузуки и др. [1162] с помощью ядерного магнитного резонанса в области 4,2-298 К изучили кристаллическую структуру CoN .

Ямаки и др. [253] расчетными методами изучили низшие электронные состояния молекулы CoN . Энергия диссоциации для основного состояния $^1\Sigma^+$ составила 209 кДж/моль, а для состояния $^s\Delta$ получилась 220 кДж/моль.

Лукашев и др. [1159] из первых принципов теоретически изучили структуру молекулы CoN до $3 \cdot 10^5$ атм. Оценена энергия образования CoN на уровне 1170 кДж/моль.

Масаши и др. [397] синтезировали нитрид Co_2N прямым способом нитрирования между азотом и кобальтом при давлениях до 10^9 атм и 1800 К с использованием алмазной наковальни и нагрева лазером на иттрий-алюминиевом грапате. Дан рисунок кристаллической структуры Co_2N .

Матар и др. [1160] с использованием теоретических методов изучили магнитные свойства Co_4N , имеющего кубическую структуру.

Ву и др. [1116] теоретически, расчетными методами изучили электронные свойства и стабильность структуры нитрида кобальта (Co_2N). Для энергии образования получена величина равная -50 кДж/моль. Даны рисунки полученных структур.

Ву и др. [1100] теоретически, методами расчета изучили физические свойства и структуру нитрида кобальта CoN_3 . Показано, что термодинамическая стабильность CoN_3 может быть достигнута при давлениях $5 \cdot 10^5$ атм.

Падуани [1073] теоретическими методами изучал структуру нитрида кобальта CoN .

Гуо и др. [804] при высоком давлении, высокой температуре синтезировали тройные метастабильные нитриды $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{CoN}$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{NiN}$. Тройной нитрид $\text{Fe}_{1,99}\text{Co}_{1,01}\text{N}$ разлагается выше 920 К на N_2 и сплав Fe-Co.

Ванг и др. [912] методом теории функционала плотности исследовали структуру и наиболее предпочтительные каналы диссоциации нейтральных и анионных кластеров Co_nCN ($n = 1-6$) в виде уравнений

Анионные кластеры



Нейтральные кластеры



В таблице 235 приведены энтальпии реакций 9-14 диссоциации исследованных кластеров.

Таблица 235. Энтальпии диссоциации нейтральных и анионных кластеров Co_nCN ($n = 1-6$) (ΔH , кДж/моль) [912]

| n | Анионные | | | | Нейтральные | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | ΔH_1 | ΔH_2 | ΔH_3 | ΔH_4 | ΔH_5 | ΔH_6 |
| 1 | 162 | 496 | 162 | 496 | 405 | 405 |
| 2 | 329 | 576 | 167 | 257 | 537 | 132 |
| 3 | 239 | 496 | 202 | 329 | 467 | 222 |
| 4 | 238 | 500 | 196 | 302 | 528 | 171 |
| 5 | 235 | 487 | 185 | 316 | 474 | 227 |

Сони и др. [1036], используя расчетные методы, изучили структуру и другие свойства моонитрида кобальта. Нам не известны работы по изучению термодинамических свойств газообразных нитридов кобальта.

Система никель-азот

По данным справочника [62], диаграмма состояния N-Ni не построена. Имеются данные о существовании нитридов Ni_3N , Ni_4N , Ni_3N_2 и азида $Ni(N_3)_2$ [1356]. Установлено, что Ni_3N разлагается при нагреве в вакууме при 750 К, превращается непосредственно в Ni. Нитрид Ni_4N образуется при температуре 500-510 К. Растворимость N в твердом и жидком Ni незначительна. Химическим анализом нитрированной пленки Ni получено значение растворимости менее 0,0018% ат. N в твердом состоянии. В жидком состоянии растворимость N и Ni при 1870 К определена равной 0,001-0,0025% (по массе) [393, 459, 1303].

Испарение Ni

Пар над $Ni_{(л,ж)}$ состоит в основном из атомов $Ni_{(г)}$. Давление пара никеля при комнатной температуре (298 К) составляет $3,9 \cdot 10^{-68}$ атм; в точке плавления (1726 К) давление равно $4,08 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 3187 К. Заметно никель начинает испаряться при температурах выше 1800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1532 | 1646 | 1784 | 1951 | 2156 | 2412 | 2742 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Ni), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,298}^{\circ}(Ni_{(г)}) = 429,7$ кДж/моль [825].

Скорость испарения никеля (W) при комнатной температуре составляет $76,755 \cdot 10^{-68}$, в точке плавления (1726 К) становится равной $33,365 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (3187 К) достигает $6,018$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения никеля в области температур 1500-2500 К описывается уравнением $\lg W = -20393/T + 7,25$.

Диссоциация и испарение нитридов

в системе никель-азот и растворимость азота в никеле

Фромм и др. [116] на основании работ [479, 1058, 1074, 1075] приводят для области температур 1820-2000 К соотношение по растворимости азота в $Ni_{(ж)}$ в виде $\lg c(\text{ат.}\%) = 1/2 \lg P - 2,45 - 2340/T$ (см. табл. 236 и рис. 33).

Таблица 236. Растворимость азота в жидком никеле при различных температурах и давлениях (P(N₂) атм, с(N)% ат.) [116, 479, 1058, 1074, 1075]

| Т, К | | 1800 | 1900 | 2000 |
|-----------------------------------|---------------------|------|------|------|
| P ₁ = 10 ⁻² | c · 10 ⁵ | 1,78 | 2,1 | 2,4 |
| P ₂ = 1 | c · 10 ⁴ | 1,78 | 2,1 | 2,4 |
| P ₃ = 10 ² | c · 10 ³ | 1,78 | 2,1 | 2,4 |

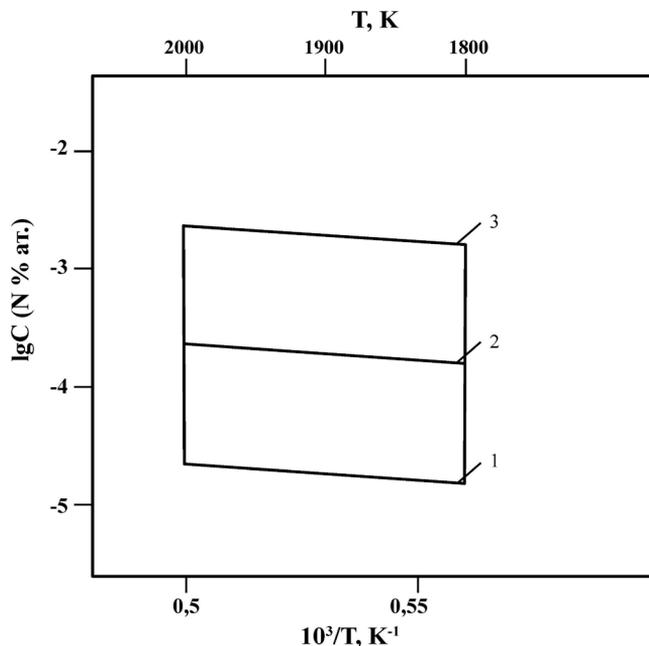


Рис. 33. Растворимость азота в жидком никеле [116, 479, 1058, 1074, 1075]:
 1 – в $Ni_{(ж)}$ при $P(N_2) = 10^{-2}$ атм; 2 – в $Ni_{(ж)}$ при $P(N_2) = 1$ атм; 3 – в $Ni_{(ж)}$ при $P(N_2) = 100$ атм.

Бломберг и др. [1071] расчетными методами оценили энергию диссоциации молекулы NiN_2 на Ni ('D состояние) и N_2 равную 75 кДж/моль.

Эндрюс и др. [676, 1068, 1069] исследовали реакции взаимодействия атомов никеля и азота. Мишени из никеля распылялись лазером, а продукты осаждались в матрицы из аргона с примесью азота или чисто азотные при температурах 6-10 К. С помощью инфракрасной спектроскопии и неэмпирических расчетов определяли образование молекул: NiN , $NNiN$, $NiNi$, $(NiN_2)_2$, $Ni(N_2)_2$, $(NiN)_2$, $Ni(NN)_x$.

Лейневекер и др. [715] получили металлический Ni_3N из $Ni(NH_3)_6Cl_2$ и $NaNH_2$ в аммиаке при $P(NH_3) = 2000$ атм при 523 К. Атомы азота в Ni_3N находятся в октаэдрических позициях гексагональной плотнейшей упаковки и полностью упорядочены до термической разложения Ni_3N при $T > 600$ К.

Оно и др. [219] неэмпирически и методом теории функционала плотности исследованы геометрическая и электронная структуры и свойства связывания систем $Ar-NiN_2$; $Ne-NiN_2$; $He-NiN_2$. Оценена энергия связи для данных систем равная соответственно 48,15; 16,97; 30,8 кДж/моль.

Ли и др. [777], используя неэмпирические методы теории молекулярных орбиталей и метод теории функционала плотности, исследовали структуру комплекса $Ni(N_4)_2$. Показано, что устойчивой структурой $Ni(N_4)_2$ является шахматная структура симметрии D_{4d} . Найдено, что барьеры диссоциации для удаления одного N_2 и двух N_2 от комплекса $Ni(N_4)_2$ составляют 155 кДж/моль и 385 кДж/моль соответственно.

Кузнецов и др. [459], используя метод распыления никелевой мишени ионным пучком азота, синтезировали нитрид никеля Ni_3N на стеклянных подложках, температура которых составляла 300 К.

Ванг и др. [367] при температуре 513 К при взаимодействии наночастиц никеля с NH_3 провели мягкий синтез метастабильного нанокристаллического Ni_3N . Дан рисунок структуры Ni_3N .

В работах [1073, 1310] теоретически изучили электронную структуру и магнитные свойства моонитрида никеля.

Гуо и др. [804] при высоком давлении, высокой температуре синтезировали тройные метастабильные нитриды $\epsilon-Fe_2CoN$ и $\epsilon-Fe_2NiN$. Тройной нитрид $Fe_{1,97}Ni_{1,03}N$ разлагается выше 920 К на N_2 и сплавы Fe-Ni, а также на $\alpha-Fe$. Нам не известны работы по исследованию термодинамических свойств газообразных молекул нитридов никеля.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов железа, кобальта и никеля

Нитриды железа, кобальта, никеля полностью диссоциируют и не образуют газообразных молекул данных нитридов.

Глава 15. Давление и состав пара над нитридами платиноидов

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов платиноидов.

Система рутений-азот

Диаграмма состояния Ru-N не построена. В последние годы с использованием высоких давлений и температур ($P \approx 10^5$ атм, $T \approx 2000$ К) были синтезированы фазы RuN_x , RuN_2 , $\text{Ru}(\text{NN})_5$, Ru_2N_2 , $\text{Ru}(\text{NN})_x$ ($x = 2-4$) [744, 747, 1098, 1108].

Испарение Ru

Состав пара над $\text{Ru}_{(т,ж)}$ состоит в основном из атомов $\text{Ru}_{(г)}$. Давление пара рутения при комнатной температуре (298 К) составляет $1,3 \cdot 10^{-106}$ атм; в точке плавления (2523 К) давление равно $4,07 \cdot 10^{-6}$ атм; а 1 атм достигается при 4423 К. Заметно рутений начинает испаряться при температурах выше 2300 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 2250 | 2412 | 2603 | 2833 | 3110 | 3449 | 3874 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $P(\text{Ru})$, атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Ru}_{(г)}) = 649,2$ кДж/моль [825].

Скорость испарения рутения (W) при комнатной температуре составляет $33,569 \cdot 10^{-106}$, в точке плавления (2523 К) становится равной $36,120 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (4423 К) достигает $6,703$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения рутения в области температур 2200-3500 К описывается уравнением $\lg W = -31565/T + 8,01$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе рутений-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе RuN, поэтому приводим доступные нам частичные результаты экспериментальных и теоретических работ по синтезу и структуре нитридов рутения.

Дзюиллермет и др. [1064] расчетными методами определили энтальпию образования молекулы нитрида рутения $\text{RuN}_{(г)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{RuN}) = 159,2 \pm 14$ кДж/моль.

Рам и др. [685], используя неэмпирические расчеты, а также инфракрасную фурье-спектроскопию испускания, исследовали молекулу нитрида рутения (RuN).

Эндрюс и др. [744] методами инфракрасной спектроскопии и лазерной техники изучали реакции образования молекул NRuN , (RuN_2) в матрице твердых Ar и N_2 при 7-8 К. Образование NRuN происходит при рекомбинации атомов N с молекулами RuN . В другой работе Эндрюс и др. [747] методом ИКС и лазерной абляции при температуре 8 К показали, что атомы Ru реагируют с N_2 , образуя молекулы нитридов рутения RuN , NRuN , $\text{Ru}(\text{NN})_5$, NRuRuN , $\text{Ru}(\text{NN})_4$, $\text{Ru}(\text{NN})_3$, $\text{Ru}(\text{NN})_2$, $\text{Ru}(\text{NN})$, RuNRu , $[(\text{NN})_x\text{RuN}]$.

Фей и др. [295] теоретически методом теории функционала плотности исследовали электронные синглетные и триплетные состояния и спектроскопические свойства молекул RuN_2 для равновесных структур симметрии C_{2v} и $C_{\infty v}$.

Морено-Армента и др. [1098] синтезировали нитрид рутения (RuN), используя метод лазерной абляции, воздействуя на высокочистые мишени из рутения в присутствии азота (N_2). Проведены расчеты электронных структур и энтальпий образования некоторых фаз нитрида рутения $\text{RuN}_{x<1}$ с предложенными составами Ru_4N , Ru_3N , Ru_2N , RuN . Показано, что все составы данных нитридов являются металлоподобными. Энтальпии образования в этих нитридах положительны (кроме нитрида Ru_4N), которые составили соответственно: -62, 126, 178, 89 кДж/моль.

Зхан и др. [457] выполнили расчеты функционала плотности для нахождения устойчивых структур и фазовых переходов для нитрида RuN_2 . Показано, что нитрид рутения построен из полиэдров RuN_6 , сочлененных вершинами в структуре. Расчеты проводились с учетом различных давлений до $5 \cdot 10^5$ атм. Даны рисунки структур. Предсказаны кристаллические структуры неизвестного нитрида RuN_2 .

Ли и др. [211], используя теоретические методы расчета для нитрида RuN_2 , приводят двукратное координационное основное состояние и восьмикратные фазы высокого давления ($1,8 \cdot 10^6$ атм) как RuN_6 , RuN_8 . Даны структуры сложных нитридов рутения.

Банников и др. [751] методом расчета исследовали структурные, электронные свойства и относительную стабильность шести модификаций нитрида рутения (RuN). Показано, что в RuN смешанная ковалентно-ионная химическая связь.

Нива и др. [1108] провели успешный синтез нитрида рутения (RuN_2) с помощью прямой химической реакции между рутением и молекулами азота при давлениях $3,2 \cdot 10^5$ атм.

Донг и др. [1330], используя расчетные методы, изучили структуру и упругие свойства RuN_2 , OsN_2 , IrN_2 , PtN_2 , PdN_2 , RhN_2 . Стабильный нитрид рутения может существовать при давлениях до 10^{+6} атм. Оценены термодинамические свойства RuN_2 . Энтропия (S в Дж/моль·Т(К) RuN_2 в интервале температур 200-2000 К и давлении 1 атм менялась от 14 до 160, а при давлениях 10^{+6} атм и при тех же температурах менялась от 6 до 130.

Система родий-азот

Диаграмма состояния Rh-N не построена. Теоретические расчеты указывают на существование нитридов родия: RhN_x ($x = 1-3$) [211, 457, 1096]. Экспериментально наблюдали образование нитридов родия: RhN , RhN_2 , Rh_2N , Rh_2N_2 , $\text{Rh}(\text{N}_2)_x$ ($x = 1-4$), Rh_3N , Rh_2N_3 [745].

Испарение Rh

Состав пара над $\text{Rh}_{(т,ж)}$ состоит в основном из атомов $\text{Rh}_{(г)}$. Давление пара родия при комнатной температуре (298 К) составляет $1,4 \cdot 10^{-89}$ атм; в точке плавления (2233 К) давление равно $6,40 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 3970 К. Заметно родий начинает испаряться при температуре свыше 2000 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1954 | 2099 | 2270 | 2478 | 2731 | 3045 | 3443 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Rh), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Rh}_{(г)}) = 551,3$ кДж/моль [825].

Скорость испарения родия (W) при комнатной температуре составляет $36,478 \cdot 10^{-89}$, в точке плавления (2233 К) становится равной $60,918 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (3970 К) достигает $7,139$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения родия в области температур 1900-3000 К описывается уравнением $\lg W = -26554/T + 7,59$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе родий-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе Rh-N. Ниже приводим доступные нам частичные результаты экспериментальных и теоретических работ по синтезу и структуре нитридов родия.

Дзюиллермет и др. [1064] с использованием методов расчета получили энтальпию образования нитрида родия $\text{RhN}_{(г)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{RhN}) = 108,0 \pm 14$ кДж/моль.

Шим и др. [1081] методами расчета изучили электронное состояние и природу связи в молекуле RhN . Для основного состояния $^1\Sigma^+$ оценена в размере 168 кДж/моль.

Фужере и др. [684] методом электронной спектроскопии исследовали в охлажденной струе спектры нитрида родия в видимой области.

Эндрюс и др. [745] методом ИКС показали на образование ряда соединений атомов Rh и N_2 при совместной конденсации при температурах 8-10 К атомов Rh, полученных методом лазерной абляции с N_2 или смесями $\text{N}_2 + \text{Ar}$. Наблюдали образование RhN , NRhN , Rh_2N , Rh_2N_2 , RhRhN , $\text{Rh}(\text{NN})_x$ $x = 1-4$, RhRhNN , $(\text{NN})_x \text{RhN}$, $(\text{NN})_x \text{Rh}_2\text{N}$, Rh_3N .

Зхан и др. [457] с использованием расчетных методов пытались предсказать наличие устойчивых неизвестных структур RhN_2 . Даны рисунки предсказанных структур.

Ву и др. [1116] расчетными методами изучили электронные свойства и стабильность структур Rh_2N . Оценена энергия образования Rh_2N равная 60 кДж/моль. Даны рисунки структур Rh_2N . В другой работе Ву и др. [1100] расчетными методами изучили физические свойства и структуру RhN_3 . Показано, что термодинамическая стабильность RhN_3 может быть достигнута при давлениях около 10^5 атм.

Эрнандез и др. [1096] из первых принципов теоретически изучили кристаллические структуры RhN_2 . Даны рисунки структур RhN_2 .

Ли и др. [211] для нитрида RhN_2 приводят двукратное координационное основное состояние и восьмикратные фазы высокого давления (при $2,5 \cdot 10^6$ атм), как RhN_6 , RhN_8 . Даны структуры сложных нитридов рутения.

Нива и др. [1317] методом прямой химической реакции между металлическим родием и молекулярным азотом при давлении до $4 \cdot 10^5$ атм при использовании лазерного нагрева синтезировали нитрид родия RhN_2 . Предложены рисунки структуры молекулы RhN_2 .

Система палладий-азот

Диаграмма состояния Pd-N не построена. С использованием высоких температур и давлений синтезированы нитриды палладия PdN , PdN_2 [1082, 1099].

Испарение Pd

Состав пара над $Pd_{(т,ж)}$ состоит в основном из атомов $Pd_{(г)}$. Давление пара палладия при комнатной температуре (298 К) составляет $5,9 \cdot 10^{-60}$ атм, в точке плавления (1825 К) давление равно $4,15 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 3237 К. Заметно палладий начинает испаряться при температурах выше 1500 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1461 | 1581 | 1723 | 1898 | 2117 | 2397 | 2756 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Pd), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Pd_{(г)}) = 362,95$ кДж/моль [825].

Скорость испарения палладия (W) при комнатной температуре составляет $156,318 \cdot 10^{-60}$, в точке плавления (1825 К) становится равной $44,431 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (3237 К) достигает $8,039$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения палладия в области температур 1450-2800 К описывается уравнением $\lg W = -18230/T + 6,55$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе палладий-азот

Нам не известны работы по термодинамике и испарению нитридов в системе Pd-N. Ниже приведены результаты ряда работ по синтезу и структуре нитридов палладия.

Матсуо и др. [597] химическим методом с помощью реакции



при вакууме менее 1 атм и температурах 500-600 К провели синтез нитрида палладия на поверхности Pd.

Дзюиллермет и др. [1064] с применением расчетных методов определили энтальпию образования нитрида палладия $\text{PdN}_{(г)}$, которая составила $\Delta H_{f,298}(\text{PdN}) = 77,2 \pm 14$ кДж/моль.

Дзианг и др. [231, 475] теоретическими методами на основе принятых значений колебательной энергии, электронной и колебательной энтропии молекул в их твердых и газообразных состояниях для нитридов PdN, PdN₂ рассчитали: ΔH , ΔS и ΔG (табл. 237, 238). Получены равновесные давления азота для реакций связывания азота. Сделан вывод, что при давлении 1 атм и при температурах 298-998 К адсорбция N₂ на поверхности Pd протекает как реакция



Энтальпия образования для $\text{PdN}_{(г)}$, $\text{PdN}_{2(г)}$ составила $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{PdN}_{(г)}) = 254,37$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{PdN}_{2(г)}) = -80,59$ кДж/моль. Найдено, что основным состоянием молекулы PdN является $^4\Sigma^+$, а для молекулы PdN₂ основное состояние $-^1\Sigma^+$.

Таблица 237. Термодинамические параметры для $\text{PdN}_{(г)}$, $\text{PdN}_{2(г)}$ для различных температур [231]

| Т/К | $\text{PdN}_{(г)}$ | | | $\text{PdN}_{2(г)}$ | | |
|--------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | ΔH кДж·моль ⁻¹ | ΔS Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ | ΔG кДж·моль ⁻¹ | ΔH кДж·моль ⁻¹ | ΔS Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ | ΔG кДж·моль ⁻¹ |
| 298,15 | 254,37 | -119,60 | 290,03 | -80,59 | -204,32 | -19,67 |
| 398,15 | 250,77 | -130,02 | 302,53 | -83,84 | -213,73 | 1,26 |
| 498,15 | 247,21 | -138,01 | 315,96 | -87,07 | -220,97 | 23,01 |
| 598,15 | 243,65 | -144,52 | 330,09 | -90,29 | -226,89 | 45,43 |
| 698,15 | 240,05 | -150,10 | 344,84 | -93,55 | -231,93 | 68,38 |
| 798,15 | 236,38 | 154,99 | 360,09 | -96,85 | -236,34 | 91,79 |
| 898,15 | 232,65 | -159,41 | 375,82 | -100,19 | -240,29 | 115,63 |
| 998,15 | 228,85 | -163,43 | 391,98 | -103,57 | -243,87 | 139,85 |

Таблица 238. Термодинамические функции N_2 , PdN, PdN₂, Pd при различных температурах [231]

| Т/К | $N_{2(g)}$ | | | $PdN_{(g)}$ | | $PdN_{2(g)}$ | | $Pd_{(g)}$ | |
|--------|---------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|--|---------------------------------|--|
| | Е кДж· моль ⁻¹ | S Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ | H кДж· моль ⁻¹ | Е кДж· моль ⁻¹ | S Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ | Е кДж· моль ⁻¹ | S Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ | Е кДж· моль ⁻¹ | S Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ |
| 298,15 | 20,84 | 191,35 | 23,32 | 4,17 | 13,18 | 22,20 | 24,13 | 7,96 | 37,10 |
| 398,15 | 22,92 | 199,78 | 26,23 | 4,64 | 14,56 | 24,48 | 30,74 | 10,58 | 44,69 |
| 498,15 | 25,02 | 206,35 | 29,16 | 5,24 | 15,88 | 26,87 | 36,09 | 13,27 | 50,71 |
| 598,15 | 27,15 | 211,77 | 32,12 | 5,90 | 17,10 | 29,35 | 40,61 | 16,01 | 55,73 |
| 698,15 | 29,34 | 216,44 | 35,14 | 6,61 | 18,18 | 31,91 | 44,57 | 18,81 | 60,06 |
| 798,15 | 31,59 | 220,56 | 38,22 | 7,34 | 19,17 | 34,55 | 48,10 | 21,67 | 63,88 |
| 898,15 | 33,90 | 224,27 | 41,36 | 8,10 | 20,06 | 37,27 | 51,31 | 24,59 | 67,33 |
| 998,15 | 36,27 | 227,65 | 44,56 | 8,87 | 20,87 | 40,06 | 54,25 | 27,56 | 70,47 |

Краухерст и др. [1099] с помощью высоких давлений и температур (лазерный нагрев) синтезировали нитрид палладия (PdN). С использованием рентгеновского метода показано, что структура PdN типа рутила.

Аберг и др. [1082] предложили комбинирование теоретическое и экспериментальное при высоком давлении изучение электронной структуры кристаллического нитрида палладия (PdN₂). Сложная форма структуры PdN₂ получается при $5,8 \cdot 10^5$ атм, а метастабильная форма при $1,1 \cdot 10^5$ атм.

Система осмий-азот

Диаграмма состояния Os-N не построена. Ниже приведены результаты ряда работ по синтезу и исследованию нитридов осмия: OsN₂, (OsN₂)₂, OsN, Os(NN)₅, Os(NN)_x, где $x < 4$ [744, 747, 1083].

Испарение Os

Пар над Os_(г,ж) состоит в основном из атомов Os_(г). Давление пара осмия при комнатной температуре (298 К) равно $1,8 \cdot 10^{-130}$ атм; в точке плавления (3300 К) давление составляет $3,66 \cdot 10^{-5}$ атм, а 1 атм достигается при 5285 К. Заметно осмий начинает испаряться при температурах выше 2800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 2733 | 2929 | 3156 | 3426 | 3756 | 4157 | 4653 |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| P(Os), атм | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ |

Примечание. $\Delta H_{s,298}^{\circ}(Os_{(g)}) = 787,5$ кДж/моль [825].

Скорость испарения осмия (W) при комнатной температуре составляет $63,762 \cdot 10^{-130}$, в точке плавления (3300 К) становится равной $38,960 \cdot 10^{-5}$, а в точке кипения (5285 К) достигает $8,412$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения осмия в области температур 2700-4500 К описывается уравнением $\lg W = -38978/T + 8,33$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе осмий-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе Os-N. Ниже приведены результаты ряда работ по синтезу и исследованию структуры нитридов осмия.

Рам и др. [705] в области $3000-13000 \text{ см}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра измерили спектр испускания нитрида осмия (OsN) в полом катоде. Измерены энергетические уровни потенциальной энергии для OsN.

Эндрюс и др. [744] с использованием методов инфракрасной спектроскопии и лазерной техники наблюдали образование динитридов осмия NOsN и $(\text{OsN})_2$ в реакциях атомов осмия с молекулами N_2 в матрице твердого аргона при 7-8 К. Показано, что образование OsN_2 происходит путем прямого внедрения в химическую связь N-N. Прочность химической связи Os-N оценена как 473 кДж/моль. В другой работе Эндрюс и др. [747] исследовали реакции с азотом атомов осмия, полученных методом лазерной абляции. Показано методом ИКС, что атомы Os реагируют с N_2 , образуя при совместной конденсации с избытком Ar и N_2 при температурах 7-8 К молекулы нитридов осмия типа: OsN , NOsN , $\text{Os}(\text{NN})_x$, $\text{Os}(\text{NN})_x$, где $x < 4$. Получена нижняя оценка средней энергии связи Os-N в молекуле NOsN : около 473 кДж/моль.

Гроссман и др. [1092] изучили структуру и электронные свойства нитрида осмия (OsN) в сравнении с карбидом осмия.

Зхенг [1093] расчетными методами показал, что относительная энергия между кубической структурой OsN и гексагональной фазой OsN составляет 22 кДж/моль.

Фан и др. [1089] расчетными методами для различных структур нитрида осмия (OsN_2) получили различные параметры для молекулы OsN_2 .

Янг и др. [1083] синтезировали нитрид осмия (OsN_2), используя технику высокого давления до $5 \cdot 10^5$ атм и высокую температуру (с помощью лазера) до 2000 К. С помощью рентгеновской техники доказано получение нитридов OsN_2 .

Чен и др. [199] сделали теоретическую оценку структуры и физических свойств нитрида осмия (OsN_2). Предложена структура нитрида и дан ее рисунок.

Зхан и др. [457] теоретически изучили при различных давлениях (до $4,3 \cdot 10^5$ атм) устойчивость структуры OsN_2 . Показано, что нитрид осмия построен из полиэдров OsN_6 сочлененных вершинами в структуре. Рассчитаны структурные параметры OsN_2 при $4,3 \cdot 10^5$ атм.

Монтоя и др. [1090] расчетными методами изучили кристаллическую структуру и электронные свойства нитрида осмия (OsN_2). Энергия образования OsN_2 из Os и N_2 составила 111 кДж/моль. Дан рисунок структуры молекулы OsN_2 .

Ву и др. [1094] методом расчета из первых принципов изучили структуру, электронные свойства OsN_2 для различных видов структур. Даны рисунки различных видов структур. Для энергии образования оценена величина в 204 кДж/моль.

Эрнандез и др. [1096] теоретическими методами изучили структуру OsN_2 . Даны рисунки структур для разных модификаций нитрида OsN_2 .

Зхао и Ву [1139] теоретическими методами рассчитали энтальпию образования $\text{OsN}_{(т)}$ равную 246 кДж/моль.

Зханг и др. [1097] теоретическими методами рассчитали электронную структуру, фазовую стабильность нитридов осмия OsN и OsN_2 в зависимости от давления (до $3 \cdot 10^5$ атм).

Ли и др. [211] для нитрида OsN_2 приводят двукратное координационное основное состояние и восьмикратные фазы высокого давления (при $2,2 \cdot 10^6$ атм), как OsN_6 , OsN_8 . Даны структуры сложных нитридов осмия. В другой работе Ли и др. [486], используя расчетные методы с учетом высокого давления до 10^6 атм, определили кристаллическую структуру и физические свойства нитрида осмия (OsN). Даны рисунки кристаллических структур OsN .

Ивановский [753], используя эмпирические методы расчета, провел численные оценки микротвердости нитридов OsN , OsN_2 , OsN_4 . Однако, нам не известны работы, указывающие на существование нитридов OsN , OsN_2 , OsN_4 .

Конник и др. [894] предложили способ ускоренного получения N_2 и NH_3 из нитрида осмия.

Система иридий-азот

Диаграмма состояния Ir-N не построена. С использованием высоких давлений и температур синтезированы нитриды иридия IrN , IrN_2 [675, 882, 1083, 1084, 1099]. Теоретически исследован фазовый переход сплава $\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{N}$ [1418].

Испарение Ir

Пар над $\text{Ir}_{(т,ж)}$ состоит в основном из атомов $\text{Ir}_{(г)}$. Давление пара иридия при комнатной температуре (298 К) равно $9,3 \cdot 10^{-110}$ атм; в точке плавления (2716 К) давление составляет $9,85 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигается при 4701 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| T, К | 2344 | 2517 | 2717 | 2965 | 3263 | 3630 | 4094 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Ir), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Ir}_{(т)}) = 659,6$ кДж/моль [825].

Скорость испарения иридия (W) при комнатной температуре составляет $331,184 \cdot 10^{-110}$, в точке плавления (2716 К) становится равной $116,189 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (4701 К) достигает $8,966$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения иридия в области температур 2300-3500 К описывается уравнением $\lg W = -32244/T + 7,87$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе иридий-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения нитридов в системе Ir-N. Ниже приведены экспериментальные результаты ряда работ по синтезу и исследованию структуры нитридов иридия.

Марр и др. [675] исследовали спектры лазерной флуоресценции молекул $\text{IrN}_{(г)}$, образующихся при взаимодействии продуктов лазерного испарения металла иридия в сверхзвуковой поток аргона, содержащего NH_3 . Спектр молекулы $\text{IrN}_{(г)}$ получен впервые. Получен ряд величин молекулярных постоянных молекулы $\text{IrN}_{(г)}$.

Рам и др. [686] с помощью фурье-спектроскопии исследовали спектры испускания систем переходов $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ и $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ для нитрида иридия.

Зханг и др. [1113] методами расчета из первых принципов оценили стабильность нитрида иридия (IrN_2) до давления $3 \cdot 10^6$ атм.

Краухерст и др. [1084] синтезировали нитрид иридия IrN_2 при высоких температурах до 2000 К и давлениях до $4 \cdot 10^6$ атм (по методике работы [238]).

Янг и др. [1083] синтезировали нитрид иридия (IrN_2), используя аппаратуру высокого давления до $4,28 \cdot 10^6$ атм и высокую температуру (с использованием лазера) до 2000 К. Структура полученных образцов исследовалась с помощью рентгеновской техники.

Ванг и др. [1095] из первых принципов рассчитали различные структуры IrN_2 . Даны рисунки полученных структур IrN_2 . Общая относительная энергия для различных структур IrN_2 колеблется от 45 до 550 кДж/моль.

Зхан и др. [457] для нахождения устойчивых структур и фазовых переходов нитрида иридия IrN_2 расчетными методами при давлениях $4,8 \cdot 10^5$ атм пытались предсказать устойчивые структуры. Показано, что нитрид иридия построен из полиэдров IrN_6 , сочлененных вершинами в структуре. Даны рисунки структур.

Ву и др. [1116, 1139] методами расчета изучили структуру и электронные свойства IrN_2 и IrN_3 при высоких давлениях. Для IrN_2 , IrN_3 при расчетах рассматривали ряд структур: кубическую, гексагональную, тетрагональную, орторомбическую, моноклинную. При расчетах рассматривались давления до $4 \cdot 10^6$ атм. Энтальпия образования оценена как 255 кДж/моль. Даны рисунки полученных структур. В другой работе Ву и др. [1116] структурную стабильность и электронные свойства нитридов иридия (Ir_2N , IrN) изучили с помощью расчетных методов. Оценена энтальпия образования Ir_2N , IrN равная 270 и 235 кДж/моль соответственно. Даны рисунки кристаллической структуры Ir_2N .

Эрнандез и др. [1096] теоретическими методами изучили кристаллические структуры IrN_2 . Даны рисунки структур IrN_2 для разных модификаций.

Краухерст и др. [1099] с использованием лазерной техники (высокие температуры) и высоких давлений синтезировали нитрид иридия. Рентгенофазовый анализ показал, что IrN имеет структуру моноклинной симметрии.

Ли и др. [211] для нитрида IrN_2 приводят двукратное координационное основное состояние и восьмикратные фазы высокого давления (при 10^5 атм) как IrN_6 , IrN_8 . Даны структуры сложных нитридов иридия.

Динг и др. [882] синтезировали новые нитриды иридия (IrN_x) с помощью двойной реакции распада порошков IrC_3 и Li_3N при высоком давлении ($5 \cdot 10^4$ атм) и высокой температуре (1273 К). Исследования методом рентгеновской дифракции и спектроскопии КР показали, что свежесинтезированный IrN_x имеет кубическую кристаллическую структуру.

Система платина-азот

Диаграмма состояния Pt-N не построена. С использованием высоких давлений и температур синтезированы нитриды платины $\text{PtN}_{x<1}$, PtN, PtN_2 [238, 624, 635, 716, 1084, 1101].

Испарение Pt

Состав пара над $\text{Pt}_{(т,ж)}$ состоит в основном из атомов $\text{Pt}_{(г)}$. Давление пара платины при комнатной температуре (298 К) составляет $8,2 \cdot 10^{-92}$ атм; в точке плавления (2042 К) давление равно $1,88 \cdot 10^{-7}$ атм, а 1 атм достигается при 4100 К. Заметно платина начинает испаряться при температурах выше 2000 К. Ее давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 2003 | 2157 | 2339 | 2555 | 2818 | 3142 | 3555 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(Pt), атм | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Pt}_{(г)}) = 563,4$ кДж/моль [825].

Скорость испарения платины (W) при комнатной температуре составляет $294,184 \cdot 10^{-92}$, в точке плавления (2042 К) становится равной $25,766 \cdot 10^{-7}$, а в точке кипения (4100 К) достигает $9,672$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения платины в области температур 2000-3500 К описывается уравнением $\lg W = -27108/T + 7,67$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе платина-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения и диссоциации нитридов в системе Pt-N. Ниже приведены результаты ряда работ по синтезу и исследованию структуры нитридов платины.

Холмес и др. [1087] изучали состояние металлической платины на специальных прессах при давлении в пределах $3,2 \cdot 10^5 - 6,6 \cdot 10^6$ атм.

Фриедман и др. [1088] с помощью лазерных спектров изучали оптические спектры PtN и их электронную структуру.

Дай и др. [624, 635] для нитрида PtN получили спектры флуоресценции, индуцированные лазером, а также не эмпирическими методами рассчитали спектроскопические параметры 21 электронного состояния PtN.

Джанг и др. [1114] экспериментально определили ряд физических свойств нитрида платины (PtN). Пары нитрида платины получали с помощью лазерной абляции из смеси порошков платины и аммония. Изучение проводилось с помощью флуоресцентной спектроскопии.

Эндрюс и др. [716] методом ИКС изучили нитриды платины, полученные при совместной конденсации при температуре 7-8 К атомов Pt (их получали с путем лазерной абляции) с N₂. Колебательные частоты нитридов платины вычислены методами теории функционала плотности. Атомы платины и азота дают PtN и ряд производных комплексов, а именно: (NNPtN), (PtPtN), (Pt₂N), (PtNNPt), (PtNNN), (Pt_xNN), (PtNN⁻), Pt(NN)₂⁻, [Pt(NN)₂], [Pt(NN)₃], [Pt₂NN], [PtPtNN].

Сото [1101] методом лазерной абляции синтезировал пленки нитрида платины, с достаточно бедной по азоту фазой, со стехиометрией Pt:N = 6:1.

Грегорианз и др. [238] провели синтез нитрида платины (PtN) при давлениях 5·10⁵ атм и температурах 2000 К. Реакция осуществлялась с использованием алмазной наковальни с лазерным нагревом. Показано, что новая кубическая фаза PtN большей массы может быть образована при давлениях 3,7·10⁶ атм. Дан рисунок структуры PtN.

Зханг и др. [1113] расчетными методами оценили общую структуру PtN₂ и энергию в зависимости от структуры и давления до 10⁶ атм.

Краухерст и др. [1084] синтезировали нитриды платины PtN, PtN₂, как и в работе [238], при давлении 5·10⁵ атм и температурах 2000 К. Расчетными методами оценено, что энергия образования нитрида PtN составила 193 кДж/моль, а для PtN₂ в зависимости от выбранной структуры находится в пределах 203-335 кДж/моль. Дан рисунок структуры нитрида PtN₂.

Вон Аппен и др. [474] выполнили теоретические расчеты энергии различных полиморфных типов кристаллических решеток для нитрида PtN. Сделан вывод об отсутствии убедительных доказательств существования PtN, синтезированного в работе [479]. Расчетные данные работы [474] согласуются с характеристиками диазенида платины (PtN₂).

Чен и др. [199] теоретическими методами оценили структуру и физические свойства нитрида платины (PtN₂). Показано, что PtN₂ должен существовать как метастабильная фаза при давлениях до 5·10⁵ атм. Даны рисунки полученных структур.

Зхао и Ву [1139] расчетными методами оценили энтальпию образования PtN_(г) равную 234 кДж/моль.

Сравнительная характеристика термической стойкости нитридов рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины

Синтезированные нитриды платиноидов PtN, RuN, IrN₂, OsN₂, PdN₂ получались в экстремальных условиях (высокие давления и температуры) и в небольших количествах. При снятии давления и охлаждении до комнатной температуры происходит распад нитридов, что затрудняет их

исследование традиционными методами физико-химического анализа, в том числе масс-спектральным методом.

Ивановский [205] обобщил результаты экспериментальных и теоретических исследований новых соединений нитридов платиновой группы (библ. 145 ссылок). Ранее полагали, что металлы платиновой группы нитридов не образуют [26]. Научное мнение резко изменилось с появлением в 2004 г. пионерской работы Грегорианза и др. [238], которые сообщили об успешном синтезе с использованием высоких давлений и температур ($P \approx 6 \cdot 10^5$ атм, $T \approx 2000$ К) нитридов платины (PtN , PtN_2). С начала двухтысячных начаты теоретические расчеты по синтезу, свойствам и моделированию нитридов платиновой группы. Показано на возможность существования богатых по азоту нитридов платиноидов.

В таблице 239, взятой из работы [205] и дополненной нами, приведены синтезированные и гипотетические нитриды металлов платиновой группы.

Таблица 239. Синтезированные и гипотетические нитриды металлов платиновой группы [25, 205]

| Нитриды | Примечания | Литература |
|--|---|--|
| RuN_x , RuN_2 , $Ru(NN)_x$, $NRuRuN$, $Ru(NN)_4$, $Ru(NN)_3$, $Ru(NN)_2$, Ru_2N , $[(NN)_xRuN]$ | Фазы синтезированные | [744, 747, 1098] |
| Ru_4N , Ru_3N , Ru_2N , RuN , RuN_2 | Гипотетические фазы (теоретические расчеты) | [211, 295, 457, 685, 751, 1065] |
| RhN , RhN_2 , Rh_2N , Rh_2N_2 , $Rh(N_2)_x$ ($x = 1-4$), Rh_3N , Rh_2N_3 | Фазы наблюдали | [745] |
| RhN , RhN_2 , RhN_3 | Гипотетические фазы (теоретические расчеты) | [211, 457, 1064, 1081, 1096] |
| PdN , PdN_2 | Фазы синтезированные | [597, 1082, 1099] |
| PdN , PdN_2 | Гипотетические фазы (теоретические расчеты) | [231, 475, 1064] |
| OsN_2 , $(OsN_2)_2$ | Фазы синтезированные | [744, 747, 1083, 1084] |
| OsN , OsN_2 , OsN_4 , OsN_6 , OsN_8 | Гипотетические фазы (теоретические расчеты) | [199, 211, 457, 486, 705, 753, 1089, 1090, 1092, 1093, 1094, 1096, 1097] |
| IrN , IrN_2 | Фазы синтезированные | [238, 675, 882, 1083, 1084, 1099] |
| IrN , IrN_2 , IrN_3 , IrN_6 , IrN_8 | Гипотетические фазы (теоретические расчеты) | [211, 457, 1096] |
| $PtN_{x<1}$, PtN , PtN_2 | Фазы синтезированные | [238, 624, 635, 716, 1084, 1101] |
| PtN , PtN_2 | Гипотетические фазы (теоретические расчеты) | [199, 474] |

Каржавин [472] провел исследования по сравнительным термодинамическим свойствам элементов платиновой группы. В таблице 240 даны энтропия и теплоемкость для Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Таблица 240. Энтропия и теплоемкость платиноидов [472]

| Элементы | S_{298}° , Дж/моль·Т(К) | C_p° , Дж/моль·Т(К) |
|----------|----------------------------------|------------------------------|
| Ru | 28,5627 | 24,2075 |
| Rh | 31,7561 | 24,8322 |
| Pd | 37,8385 | 25,9905 |
| Os | 32,6632 | 24,5139 |
| Ir | 36,3592 | 25,1402 |
| Pt | 41,6105 | 26,0356 |

В работе [205] со ссылкой на большой объем литературы приведены теоретические оценки стабильности прогнозирующих фаз, природы их химической связи для всей группы нитридов и динитридов платиноидов. В рамках метода компьютерного квантово-химического моделирования предложены параметры элементарных ячеек и модулей сжатия. Даны рисунки структур динитридов платиноидов. Оценена энергия образования нитридов OsN, IrN, PtN, которая в зависимости от выбранных структур нитридов меняется от 100 до 400 кДж/моль.

Глава 16. Давление и состав пара над нитридами скандия, иттрия, лантана и лантаноидов

Система скандий-азот

В системе скандий-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $\text{ScN}_{(r)}$ с температурой плавления 2920 К [58].

Испарение Sc

Пар над $\text{Sc}_{(r,j)}$ состоит в основном из $\text{Sc}_{(r)}$. Давление пара скандия при комнатной температуре (298 К) составляет $1,37 \cdot 10^{-59}$ атм; в точке плавления (1814 К) давление равно $1,12 \cdot 10^{-4}$ атм, а 1 атм достигает при 3104 К. Существенно скандий начинает испаряться при температуре выше 1700 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 |
|---------------------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| $P(\text{Sc}) \cdot 10^4$, атм | 0,233 | 0,945 | 3,14 | 9,21 | 24,18 | 57,13 | 126,1 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Sc}_{(r)}) = 375,91$ кДж/моль [27].

По данным Хаберманна и др. [1115], полученным методом Кнудсена, давление пара скандия над $\text{Sc}_{(r)}$ в области 1521-1813 К выражается температурной зависимостью $\lg P(\text{Sc}, \text{атм}) = -19140/T + 6,57$, а теплота сублимации скандия составила: $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 380,3$ кДж/моль (III закон), $\Delta H_{s,T}^{\circ} = 366,13$ кДж/моль (II закон) или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 385,39$ кДж/моль (II закон). Точка кипения получилась равной $T_{\text{кип.}} = 3105 \pm 15$ К. Скорость испарения скандия при комнатной температуре составляет $23,595 \cdot 10^{-59}$, в точке плавления (1814 К) становится равной $7,888 \cdot 10^{-4}$, а в точке кипения (3104 К) достигает $5,336$ г/(см²·с) [63].

Температурная зависимость скорости испарения скандия приведена ниже.

| Т, К | $W(\text{Sc}) \cdot 10^4$, (г/см ² ·с) |
|------|--|
| 1900 | 21,48538 |
| 2000 | 61,89333 |
| 2100 | 156,3566 |
| 2200 | 362,5713 |
| 2300 | 781,1165 |
| 2400 | 1565,75 |
| 2500 | 2949,313 |
| 2600 | 5311,78 |

Диссоциация и испарение нитридов в системе скандий-азот

Гингерич [290] расчетным методом с использованием величин энтальпии сублимации скандия $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Sc}_{(r)}) = 377,45 \pm 4$ кДж/моль и энтальпии образования кристаллического мононитрида скандия $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ScN}_{(r)}) = -297,62 \pm 16$ кДж/моль получил ряд величин: энтальпию атомизации ScN равную 1147,4 кДж/моль, энтальпию сублимации для реакции



равную $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{ScN}_{(r)}) = 684,4 \pm 80$ кДж/моль, энергию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(\text{ScN}) = 468$ кДж/моль и энтальпию образования $\text{ScN}_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ScN}_{(r)}) = 380,4 \pm 80$ кДж/моль.

Болгар и др. [792] исследовали поведение нитрида скандия при нагревании в интервале температур 1920-2320 К в вакууме. Исходный препарат нитрида скандия получали нагреванием скандия в токе аммиака при 1473-1523 К в течении 2-4 часов. Полученный продукт соответствовал составу $\text{ScN}_{0,86}$. Масс-спектрометрические исследования $\text{ScN}_{0,86}$ в области 1650-1900 К показали присутствие в парогазовой фазе Sc^+ и N_2^+ . Полученные данные показывают, что нитрид скандия является фазой переменного состава с областью гомогенности $\text{ScN}_{1,00}$ - $\text{ScN}_{0,84}$.

При температурах 1900-2300 К состав $\text{ScN}_{0,84}$ испаряется конгруэнтно в схеме



На установке непрерывного взвешивания методом Кнудсена (из молибденовых ячеек) в области температур 2083-2293 К в работе [792] исследована общая скорость испарения и давления диссоциации $\text{ScN}_{0,84}$. Экспериментальные результаты приведены в таблице 241 и на рис. 34 (прямые 1 и 2). Оценка на основании полученных данных энтальпии реакции 4 по II и III законам термодинамики приводит к значениям $\Delta H_{2273}^{\circ} = 701 \pm 20$ кДж/моль и $\Delta H_{1298}^{\circ} = 710 \pm 10$ кДж/моль.

Таблица 241. Общая скорость испарения и парциальные давления пара над $\text{ScN}_{0,84}$ [792]

| T, К | $W \cdot 10^3$, г/(см ² ·сек) | $P(\text{Sc}) \cdot 10^4$, атм | $P(\text{N}_2) \cdot 10^5$, атм |
|------|---|---------------------------------|----------------------------------|
| 2083 | 0,15 | 0,18 | 0,74 |
| 2100 | 0,22 | 0,25 | 1,06 |
| 2140 | 0,34 | 0,40 | 1,69 |
| 2170 | 0,66 | 0,77 | 3,25 |
| 2213 | 0,91 | 1,08 | 4,54 |
| 2243 | 1,11 | 1,33 | 5,59 |
| 2273 | 1,49 | 1,80 | 7,55 |
| 2293 | 2,00 | 2,42 | 10,16 |

Куликов [26] расчетным методом для системы Sc-N в области температур 2000-2500 К приводит величины по давлению пара над Sc-ScN и при диссоциации ScN (см. табл. 242 и рис. 34, прямые 3, 4, 5, 6, 7, 8).

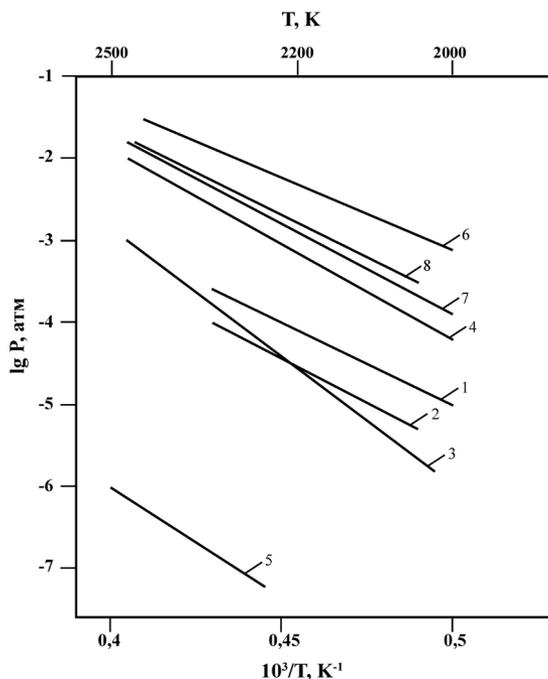


Рис. 34. Температурная зависимость давления пара скандия и азота при диссоциации нитрида скандия:

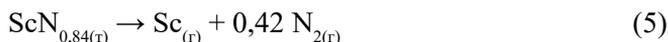
1. P (Sc) над ScN_{0,86} [792]; 2. P (N₂) над ScN_{0,86} [792]; 3. P (N₂) над (Sc-ScN) [26];
4. P (N₂) над ScN [26]; 5. P (ScN) над (Sc-ScN) [26]; 6. P (Sc) над (Sc-ScN) [26];
7. P (ScN) над (Sc-N) [26]; 8. P_{общ.} над ScN [26].

Таблица 242. Параметры газовой фазы при равновесии Sc-ScN и при диссоциации ScN (P, атм) [26]

| Параметры | T, K | | | |
|---------------------------|--------|-------|-----------------|------|
| | Sc-ScN | | Диссоциация ScN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| -lgP(N ₂) | 5,98 | 2,68 | 4,22 | 1,96 |
| -lgP(N) | 12,04 | 7,88 | 11,16 | 7,52 |
| -lgP(ScN) | 8,49 | 5,98 | 8,49 | 5,08 |
| -lgP(Sc) | 3,04 | 1,29 | 3,92 | 1,66 |
| -lgΣP | 3,04 | 1,29 | 3,74 | 1,48 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Sc | 99,89 | 96,93 | | |
| N ₂ | 0,11 | 4,05 | | |
| ScN | - | 0,02 | | |

Давление продуктов диссоциации ScN в области 1800-2930 К представлены в [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(N_2) = -22820/T + 7,19$; $\lg P(Sc) = -22820/T + 7,49$; $\lg P_{\text{общ.}} = -22820/T + 7,67$; $\lg a(Sc) = -5087/T + 1,66$.

Феночка и др. [409] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение нитрида скандия. Испарение при температурах 1660-2050 К производили из ячеек Кнудсена, выполненных из танталовой и вольфрамовой фольги. Показано, что исходный образец ScN_x ($1,00 \geq x \geq 0,84$) в начальной стадии нагрева теряет азот (как фаза переменного состава) и переходит в $ScN_{0,84}$, который при повышенных температурах диссоциирует по реакции



Средняя энтальпия реакции $5 \Delta H_{298}^\circ(5) = 737 \pm 50$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^\circ(ScN_{1,00(r)}) = -390,3$ кДж/моль. В работе [409] также получены $\Delta H_{at,298}^\circ(ScN_{0,84}) = 1142$ кДж/моль и $\Delta H_{at,298}^\circ(ScN_{1,00}) = 1242$ кДж/моль.

Кунзе и др. [1112] расчетными методами изучили электронную и геометрическую структуру для нескольких состояний молекулы $ScN_{(r)}$. Энергия диссоциации нитрида скандия составила 260 кДж/моль. В другой работе Кунзе и др. [770] рассчитана электронная структура термодинамически стабильного дикатиона ScN^{2+} и аналогичных молекул. При межъядерных расстояниях, близких к равновесному, ScN^{2+} и основное состояние $^3\Sigma$: общая энергия связи в ионе составила 52 кДж/моль.

Рам и др. [1109] с помощью инфракрасной спектроскопии изучали эмиссионный спектр молекулы ScN. Утверждается, что в работе [1109] впервые наблюдали в газовой фазе молекулу $ScN_{(r)}$.

Харрисон [644] расчетными методами оценил электронное строение в основных и низколежащих возбужденных состояниях молекулы ScN. Для энергии диссоциации $ScN_{(r)}$ получено $D(ScN) = 440$ кДж/моль.

Даоуди и др. [689] с использованием неэмпирических методов исследовали кривые потенциальной энергии для 10 низколежащих электронных состояний молекулы ScN. Обсуждена электронная структура и природа связывания молекулы в различных состояниях из Sc и N. Энергия образования ScN из атомов Sc и N для различных электронных состояний составила 140-230 кДж/моль. Для образования молекулы ScN из Sc^+ и N^- энергия получилась 650 кДж/моль.

Елкхаттаби и др. [700] теоретическим методом исследовали электронную структуру изовалентной системы ScN^+ , имеющую квазивырожденное электронное состояние. Изучены корреляционные эффекты в относительной стабильности двух исследованных состояний. Энергия разделения ScN^+ составила 330 кДж/моль.

Гаглиарди и др. [823] расчетными методами рассчитаны термодинамические реакции и структуры нитрида скандия (ScN_7)



Для реакции 6 получена энтальпия 431 кДж/моль, а для реакции 7 энтальпия составила 523 кДж/моль. Даны рисунки структур молекул ScN₇.

Стивенсон и др. [821, 1125, 1127, 1130, 1131] синтезировали Sc₂ErN@C₆₈, Sc₃N@C₆₈, Sc₃N@C₈₀, Sc₂GdN@C₈₀, Sc₃N@C₇₈, Sc₂ErN@C₈₀ и исследовали их масс-спектрометрически. Получен масс-спектр данных соединений в области эффективных масс 1100 m/e и 1000 m/e. Даны рисунки структур полученных соединений.

Олмстед и др. [1125, 1126] синтезировали семейство фуллеренов PЗМ: Sc₃N@C₇₈, Er_nSc_{3-n}N@C₈₀ (n = 0-3) методом испарения графитных прутков и смеси 2% Sc₂O₃- 3% Er₂O₃ 95% порошка графита в специальных генераторах в потоке гелия. Сняты масс-спектры полученных соединений. Даны рисунки структур полученных соединений.

Иоффе и др. [502] методом масс-спектрометрии с регистрацией ионов в камере Кнудсена при температурах 914-1020 К изучено сродство к электрону у серии дискандий-фуллеренов Sc₃N@C₆₈, Sc₃N@C₇₆, Sc₃N@C₇₈, Sc₃N@C₈₀ и новых триметаллических нитридов общей формулы Sc_xEr_{3-x}N@C₈₀.

В области температур 886-1015 К изучались реакции



Для продуктов реакции 8 Sc₂ErN@C₈₀ и ScEr₂N@C₈₀ энергии Гиббса равны 5 и 8 кДж/моль. Обсуждено влияние переноса заряда от атома металла к атомам углерода внутри каркаса молекулы фуллерена на значение сродства к электрону у изученных металофуллеренов.

Кампанера и др. [523] методом функционала плотности исследовали связи между атомами Sc и фуллереновой ячейкой в Sc₃N@C₈₀ и Sc₃N@C₇₈. Инкапсулирование фрагмента Sc₃N – сильно экзотермический процесс, сопровождающийся в обоих комплексах переносом шести электронов от атомов Sc к фуллереновой ячейке. Разложение связанной энергии для Sc₃N@C₇₈ составляет -338 кДж/моль, а для Sc₃N@C₈₀ оно оценено как -300 кДж/моль. Даны рисунки структур исследованных комплексов.

Зхенгом и др. [234] методом сублимации-переконденсации в интервале температур 2110-2330 К и при давлении от 2·10⁻² атм до 3·10⁻¹ атм в атмосфере азота выражены кристаллы ScN на вольфрамовых подложках. Показано, что ScN типа каменной соли.

Краусе и др. [242] из смесей металлического скандия и графита в соотношении 1:12,5 и графитового электрода в атмосфере азота получили фуллерены нитридов скандия Sc₃N@C₈₀.

Ге и др. [1143] рассмотрели методики приготовления нитридов фуллеренов PЗМ Me₃N@C₈₀ (Me – Er, Gd, Ho, Lu, Sc, Tb, Tm, Y). Даны схемы приготовления, изучены масс-спектры образцов.

Джан и др. [415] методами функционала плотности провели расчеты эндоэдрического кластера фуллерена Sc₃N@C₈₀. Показано, что комплексы Sc₃N имеют плоскую структуру. Оценена стабильность триметаллического нитрида фуллерена Sc₃N@C₈₀ и даны рисунки структур в зависимости от их симметрии.

Лиу и др. [478] использовали метод анализа орбитальных взаимодействий для изучения сложного механизма переноса заряда в эндоэдрических металофуллеренах $Sc_3N@C_n$ ($n = 68$ и 78). Полученные результаты позволили объяснить высокую устойчивость этих инкапсулированных фуллеренов. Даны рисунки полученных структур.

Чен и др. [1147, 1148] синтезировали сложные образцы нитридов до трех элементов РЗМ $ScYErN@C_{80}$, $Sc_{3-x}Y_xN@C_{80}$ ($x = 0-3$). Сняты масс-спектры полученных образцов. Экспериментальные масс-спектры хорошо совпадают с расчетными масс-спектрами полученных образцов, что указывает на точность химических формул соединений.

Попов и др. [411] провели теоретические оценки стабильности, структуры и электронного строения эндоэдрических фуллеренов $Sc_3N@C_{2n}$ ($2n = 68-98$). Установлено, что стабильность данных фуллеренов коррелирует со стабильностью соответствующих углеродных клеток. Даны рисунки полученных структур.

Дунсч и др. [1135, 1149] изучали образование сложных фуллеренов нитридных кластеров РЗМ и их спектроскопическое исследование следующих соединений $Sc_3N@C_{80}$, $Sc_{3-x}Er_xN@C_{80}$ ($x = 1, 2, 3$), $Sc_3N@C_{78}$, $Lu_2ScN@C_{80}$, $LuSc_2N@C_{80}$.

Валенсия и др. [207] на основе теории функционала плотности изучили электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства $Sc_3N@C_{2n}$ ($2n = 80, 84, 88, 92, 96$).

Клод и др. [481] методом спин-решеточной ЯМР-релаксации реагента с внутренней релаксацией изучили влияние размера и f-электронов атомов металлов нитридного кластера на скорость релаксации ядер углерода в эндоэдрических фуллеренах $Sc_3N@C_{80}$, $Y_3N@C_{80}$ и $Lu_3N@C_{80}$. Даны рисунки данных фуллеренов.

Поповым и др. [754] в рамках теории функционала плотности исследована динамика кластера Sc_3N и спиновая динамика фуллерена $Sc_3N@C_{80}(CF_3)_2$ в различных состояниях заряда (от 3^- до 1^+). Показано значительное влияние динамики кластера Sc_3N на константы сверхтонких взаимодействий ^{45}Sc . Даны рисунки исследованных структур.

Янг и др. [403] получили комплекс $Sc_3N@C_{70}$ в дуге в присутствии NH_3 и выделили его с помощью двустадийной хроматографии. Изучены его УФ и ИК спектры. С помощью теории функционала плотности рассчитана и изображена на рисунке его электронная структура.

Меркадо и др. [807] провели монокристалльный рентгеноструктурный анализ сложного соединения фуллерена $Sc_3N@D_{3h}(5)-C_{78}$, где основой является нитрид скандия Sc_3N .

Ли и др. [1334] провели теоретическое изучение кластеров Sc_nN_m ($n + m = 10$). Определена структура, электронные и колебательные свойства данных нитридов скандия.

Система иттрий-азот

В системе иттрий-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $YN_{(r)}$ с температурой плавления выше 2940 К [58, 553, 602].

Испарение Y

Пар над $Y_{(г,ж)}$ состоит в основном из $Y_{(г)}$. Давление пара иттрия при комнатной температуре (298 К) составляет $6,33 \cdot 10^{-68}$; в точке плавления (1801 К) давление равно $3,12 \cdot 10^{-6}$ атм, а 1 атм достигает при 3578 К. Существенно иттрий начинает испаряться при температуре выше 1800 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 |
|-------------------------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|
| $P(Y) \cdot 10^4$, атм | 0,0307 | 0,122 | 0,426 | 1,28 | 3,51 | 8,75 | 20,31 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(Y_{(г)}) = 422,5$ кДж/моль [27].

По данным Хаберманна и др. [1115], полученным методом Кнудсена, давление пара иттрия над $Y_{(ж)}$ в области 1780-2185 К выражается температурной зависимостью $\lg P(Y, \text{атм}) = -20685/T + 5,96$, а энтальпия испарения иттрия составила $\Delta H_{v,T}^{\circ} = 395,64$ кДж/моль или $\Delta H_{v,298}^{\circ} = 424,35$ кДж/моль (III закон). Точка кипения иттрия получилась равной $T_{\text{кип.}} = 3610 \pm 5$ К. Скорость испарения иттрия при комнатной температуре составляет $152,824 \cdot 10^{-68}$, в точке плавления (1801 К) становится равной $30,737 \cdot 10^{-6}$, а в точке кипения (3578 К) достигает $6,990$ г/(см²·с) [63].

Температурная зависимость скорости испарения иттрия приведена ниже.

| Т, К | $W(Y) \cdot 10^4$ г/(см ² ·с) |
|------|--|
| 2000 | 1,170184 |
| 2100 | 3,935844 |
| 2200 | 11,67808 |
| 2300 | 31,28719 |
| 2400 | 76,62952 |
| 2500 | 172,3917 |
| 2600 | 363,7391 |

Диссоциация и испарение нитридов в системе иттрий-азот

Гингерич [290] методом расчета с использованием величин энтальпии сублимации иттрия $\Delta H_{s,298}^{\circ}(Y_{(г)}) = 425 \pm 2$ кДж/моль и энтальпии образования твердого моонитрида иттрия $\Delta H_{f,298}^{\circ}(YN_{(г)}) = -298,9 \pm 20$ кДж/моль получил ряд величин: энтальпию атомизации равную 1196 кДж/моль, энтальпию сублимации для реакции



равную $\Delta H_{s,298}^{\circ}(YN_{(г)}) = 677 \pm 100$ кДж/моль, энтальпию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(YN) = 480,7$ кДж/моль и энтальпию образования $YN_{(г)}$ по реакции

$$Y_{(r)} + 1/2N_{2(r)} = YN_{(r)} \quad (11)$$

равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(YN_{(r)}) = 380,4 \pm 100$ кДж/моль.

Шоходжи и др. [602] со ссылкой на работу [553] приводят уравнение диссоциации YN для области 2000-3000 К в виде (см. рис. 35, прямая 1) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -35100/T + 12,8$.

Куликов [26] расчетными методами для системы Y-N в области температур 2000-2500 К приводит величины по давлению пара над Y- YN и при диссоциации YN (см. табл. 243 и рис. 35, прямые 2, 3, 4, 5).

Таблица 243. Параметры газовой фазы при равновесии Y-YN и при диссоциации YN (P, атм) [26]

| Параметры | Т, К | | | |
|---------------------------|-------|-------|----------------|------|
| | Y-YN | | Диссоциация YN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(N_2)$ | 6,35 | 3,24 | 5,34 | 2,85 |
| $-\lg P(N)$ | 12,22 | 8,16 | 11,67 | 7,97 |
| $-\lg P(YN)$ | 9,71 | 6,19 | 9,71 | 6,19 |
| $-\lg P(Y)$ | 4,37 | 2,31 | 4,93 | 2,55 |
| $-\lg \Sigma P$ | 4,37 | 2,31 | 4,76 | 2,38 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Y | 98,94 | 88,27 | | |
| N ₂ | 1,06 | 11,72 | | |
| YN | - | 0,01 | | 0,01 |

Давления продуктов диссоциации YN в области 1800-2860 К представлены в [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(N_2) = -23760/T + 6,64$; $\lg P(Y) = -23760/T + 6,94$; $\lg P_{\text{общ.}} = -23760/T + 7,11$; $\lg a(Y) = -3660/T + 1,28$.

Дзюиллермет и др. [1064] расчетными методами определили $\Delta H_{f,298}^{\circ}(YN_{(r)}) = -448$ кДж/моль.

Шим и др. [1111] методом расчета изучили электронное состояние молекулы YN. Для энергии диссоциации молекулы $YN_{(r)}$ получена величина равная 443 кДж/моль.

Рам и др. [1110] с использованием кварупольного эмиссионного спектрометра изучили спектры молекулы YN. Они впервые наблюдали в парогазовой фазе молекулу $YN_{(r)}$. Каких-либо термодинамических характеристик молекулы $YN_{(r)}$ не дано.

Джан и др. [415] изучали влияние размера кластера на структуру и стабильность триметаллического нитрида фуллерена $Y_3N@C_{80}$. Показано, что данный кластер имеет плоскую структуру. Даны рисунки структур в зависимости от их симметрии.

Попов и др. [411] методом теории функционала плотности оценили стабильность, структуру и электронное строение эндоэдрических фуллеренов $Y_3N@C_{2n}$ ($2n = 68-98$). Исследована структура гексаанионов углеродных клеток. Даны рисунки полученных структур.

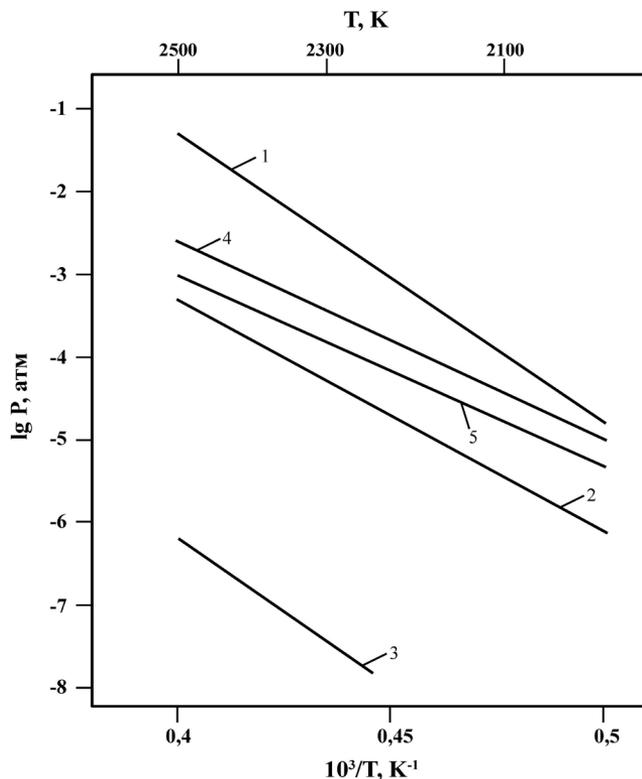


Рис. 35. Температурная зависимость давления пара над системой (Y-N):
 1 – P (N₂) над YN [602, 553]; 2 – P (N₂) над (YN-Y) [26]; 3 – P (YN) над (YN-Y) [26];
 4 – P (Y) над YN [26]; 5 – P (N₂) над YN [26].

Валенсия и др. [207] теоретическими методами изучили электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства Y₃N@C_{2n} (2n = 80, 84, 88, 92, 96).

Доу и др. [762] расчетными методами получили кривые потенциальной энергии 14 электронных состояний нитрида иттрия (YN). Спектроскопические константы электронного состояния молекулы YN, полученные расчетным методом, составили для разных состояний в области 480-200 кДж/моль.

Фархат и др. [893] исследовали электронную структуру молекулы YN неэмпирическим методом с учетом спин-орбитальных взаимодействий. Получено хорошее согласие рассчитанных констант с экспериментально измеренными значениями.

Система лантан-азот

Диаграмма состояния La-N не построена [62]. В системе лантан-азот в конденсированном состоянии существует нитрид LaN_(г) с температурой плавления 3160 К [26]. В газовой фазе найден нитрид LaN_(г) [24].

Шнейдер и др. [1247] при высоких давлениях ($6 \cdot 10^5$ атм) с использованием физических методов исследования изучали кристаллические структуры и фазовые переходы в нитриде лантана (LaN).

Испарение La

Пар над $\text{La}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{La}_{(г)}$. Давление пара лантана при комнатной температуре (298 К) составляет $1,68 \cdot 10^{-69}$ атм; в точке плавления (1193 К) давление равно $4,26 \cdot 10^{-13}$ атм, 1 атм достигает при 3687 К. Существенно лантан начинает испаряться при температуре выше 1900 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| T, К | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 | 2500 |
|---------------------------------|--------|-------|-------|------|------|------|------|
| $P(\text{La}) \cdot 10^4$, атм | 0,0274 | 0,103 | 0,341 | 1,01 | 2,71 | 6,7 | 15,5 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{La}_{(г)}) = 429,91$ кДж/моль [27].

По данным Хаберманна и др. [1115], полученным методом Кнудсена, давление пара лантана над $\text{La}_{(ж)}$ в области 1874–2182 К выражается зависимостью $\lg P(\text{La}, \text{атм}) = -22019/T + 5,99$, а энтальпия испарения лантана составила $\Delta H_{v,T}^{\circ} = 421,18$ кДж/моль или $\Delta H_{v,298}^{\circ} = 430,38$ кДж/моль (III закон) и $\Delta H_{v,298}^{\circ} = 434,97$ кДж/моль (II закон). Точка кипения получилась равной $T_{\text{кип.}} = 3727 \pm 5$ К. Скорость испарения лантана при комнатной температуре составляет $50,858 \cdot 10^{-69}$, в точке плавления (1193 К) становится равной $64,908 \cdot 10^{-13}$, в точке кипения (3687 К) достигает $8,606$ (г/см²·с) [63].

Температурная зависимость скорости испарения La приведена ниже.

| T, К | $W(\text{La}) \cdot 10^4$, (г/см ² ·с) |
|------|--|
| 2000 | 1,203606 |
| 2100 | 3,888721 |
| 2200 | 11,2531 |
| 2300 | 29,63927 |
| 2400 | 71,57806 |
| 2500 | 162,0035 |
| 2600 | 344,3617 |

Диссоциация и испарение нитридов в системе лантан-азот

Гингерич [290] расчетными методами с использованием величин энтальпии сублимации лантана $\Delta H_s^{\circ}(\text{La}_{(г)}) = 418,8 \pm 4$ кДж/моль и энтальпии образования кристаллического моонитрида лантана $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{LaN}_{(г)}) = -300,9 \pm 16$ кДж/моль получил ряд величин: энтальпию атомизации равную 1192 кДж/моль, энтальпию сублимации для реакции



равную $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{LaN}_{(г)}) = 635 \pm 100$ кДж/моль, энтальпию диссоциации по реакции



равную $D_{298}^{\circ}(\text{LaN}) = 481$ кДж/моль и энтальпию образования $\text{LaN}_{(r)}$ по реакции



равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{LaN}_{(r)}) = 345 \pm 100$ кДж/моль.

Браун и др. [405] синтезировали нитрид лантана с помощью дуговой плавки в атмосфере азота. Образец имел состав $\text{LaN}_{0,98}\text{O}_{0,01}$ с периодом кристаллической решетки $5,305 \pm 0,001$ Å. После выдержки в течении 1 часа при 1873 К потеря его массы составила около 0,8%, а состав стал $\text{LaN}_{0,80}\text{O}_{0,02}$ с периодом решетки $5,303 \pm 0,001$ Å. Показано, что из нитрида лантана испаряется преимущественно азот.

Болгар и др. [792] подробно исследовали процесс испарения нитрида лантана в области температур 1600-2000 К. Синтезированные образцы нитрида лантана имели состав $\text{LaN}_{0,98}$. Состав пара над нитридом лантана исследовался масс-спектрометрически. При температурах выше 1620 К найдены ионы La^+ и N_2^+ . Сделан вывод, что $\text{LaN}_{0,98(r)}$ при нагревании в области 1800-2000 К в начальный период испарения теряет преимущественно азот до состава $\text{LaN}_{0,7(r)}$. Этот состав испаряется конгруэнтно по реакции 15



Интегральным вариантом метода Кнудсена измерена общая скорость испарения нитрида лантана. Испарение производили из Мо-камер с различными диаметрами отверстий истечения. Найдено, что общая скорость испарения нитрида лантана уменьшается с увеличением эффузионного отверстия. Результаты измерений экстраполировали на «нулевое» отверстие истечения. Найдена таким образом температурная зависимость общей скорости испарения $\text{LaN}_{0,7(r)} \lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -19500/T + 6,3$. В таблице 244 и на рис. 36 (прямая 1, 2) приведены общая скорость испарения и парциальные давления пара $\text{La}_{(r)}$ и $\text{N}_{2(r)}$ при диссоциации $\text{LaN}_{0,7(r)}$.

Таблица 244. Общая скорость испарения и парциальные давления диссоциации $\text{LaN}_{0,7}$ [792]

| T, К | $W \cdot 10^4$, (г/см ² ·сек) | $P(\text{La}) \cdot 10^5$, атм | $P(\text{N}_2) \cdot 10^5$, атм |
|------|---|---------------------------------|----------------------------------|
| 1873 | 0,83 | 0,60 | 0,21 |
| 1903 | 1,85 | 1,35 | 0,47 |
| 1963 | 4,00 | 2,93 | 1,03 |
| 1993 | 7,30 | 5,39 | 1,83 |

Энтальпии реакции 15, полученные с помощью II закона, $\Delta H_{1928}^{\circ} = 752,4$ кДж, а по III закону $\Delta H_{298}^{\circ}(15) = 679,7$ кДж.

Куликов [26] расчетными методами изучил параметры газовой фазы над системой LaN-La и при диссоциации LaN . Ряд параметров приведен в таблице 245 и на рис. 36 (прямые 4, 5, 6, 7, 8).

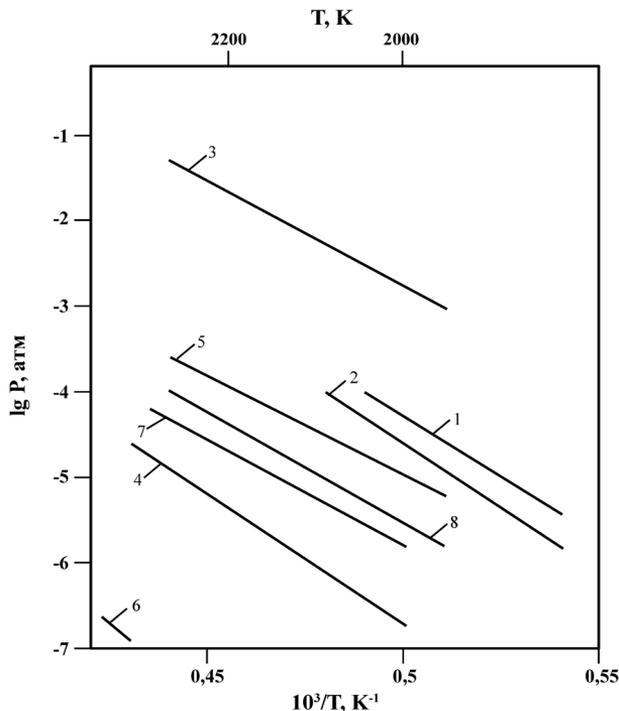


Рис. 36. Температурная зависимость давления пара лантана и азота при диссоциации нитрида лантана ($\text{LaN}_{0,7}$):
 1 – P (La) над $\text{LaN}_{0,7}$ [792]; 2 – P (N_2) над $\text{LaN}_{0,7}$ [792]; 3 – P (N_2) над LaN [602];
 4 – P (N_2) над (LaN-N) [26]; 5 – P (La) над (LaN-N) [26]; 6 – P (LaN) над (LaN-N) [26];
 7 – P (N_2) над LaN [26]; 8 – P (La) над LaN [26].

Таблица 245. Давление и состав газовой фазы над системой LaN-N и при диссоциации LaN (P, атм) [26]

| Параметры | Т, К | | | |
|---------------------------|-------|-------|-----------------|------|
| | LaN-N | | Диссоциация LaN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 6,81 | 3,66 | 5,79 | 3,29 |
| $-\lg P(\text{La})$ | 4,97 | 2,74 | 5,49 | 2,91 |
| $-\lg P(\text{LaN})$ | 9,66 | 6,15 | 9,66 | 6,15 |
| $-\lg \sum P$ | 4,98 | 2,75 | 5,32 | 2,81 |
| Объемный состав, % | | | | |
| La | 98,49 | 87,64 | - | - |
| N_2 | 1,51 | 12,32 | - | - |
| LaN | - | 0,04 | 0,005 | 0,05 |

Давление продуктов диссоциации LaN в области 1200-2900 К представлены в [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(\text{N}_2) = -25034/T + 6,72$; $\lg P(\text{La}) = -25034/T + 7,02$; $\lg P(\text{LaN}) = -35080/T + 7,89$; $\lg P_{\text{общ.}} = -25034/T + 7,19$.

Шоходжи и др. [602] со ссылкой на работу [1150] приводят уравнение диссоциации LaN для области 2000-2500 К в виде (см. рис. 36, прямая 3) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -23500/T + 9,0$.

Джан и др. [415] расчетными методами изучили структуру и стабильность триметаллического нитрида фуллерена лантана $La_3N@C_{80}$. Найдено, что комплекс La_3N имеет пирамидальную структуру. Даны рисунки структур в зависимости от их симметрии.

Зхао и Ву [1139] методами расчета для энтальпии образования LaN получено -260 кДж/моль.

Валенсия и др. [207] расчетными методами изучили электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства фуллеренов $La_3N@C_{2n}$ ($2n = 80, 84, 88, 92, 96$).

Система церий-азот

В системе церий-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $CeN_{(r)}$ с температурой плавления 2848 ± 20 К [58, 24, 26].

Зхен и др. [1256] с использованием ИК-спектроскопии в условиях матричной изоляции (в твердом аргоне) и квантово-химического DFT-расчета показана и объяснена на основе орбитальных взаимодействий более высокая прочность тройной $Ce \equiv N$ -связи в молекуле $HCeN$ по сравнению с тройной $Ce \equiv N$ -связью в двухатомной молекуле CeN .

Испарение Се

По данным Хаберманна [1115], полученным методом Кнудсена, давление пара церия в температурной области 1861-2292 К выражается зависимостью $\lg P(Ce, \text{атм}) = -22991/T + 6,52$. Теплота испарения церия составила $\Delta H_{v,t}^{\circ} = 439,78$ кДж/моль или $\Delta H_{v,298}^{\circ} = 466,49$ кДж/моль (II закон). Точка кипения $T_{\text{кип.}} = 3530 \pm 30$ К. Точка плавления Ce $T_{\text{пл.}} = 1077$ К. Энтальпия сублимаций $Ce_{(r)} = Ce_{(g)}$ $\Delta H_{s,298}^{\circ}(Ce_{(r)}) = 422 \pm 12$ кДж/моль (III закон) [1320]. Температурная зависимость скорости испарения церия в области температур 1850-2300 К описывается уравнением

$$\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -22544/T + 7,36.$$

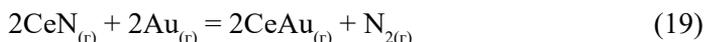
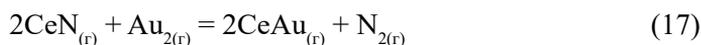
Диссоциация и испарение нитридов в системе церий-азот

Гингерич и др. [408, 410] с целью изучения термодинамических свойств молекул $CeN_{(r)}$, $CeAu_{(r)}$, $Ce_{2(r)}$, $Au_{2(r)}$ с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии изучали парогазовую фазу над смесью Au-Ce-CeS-BN-C в области температур 2123-2186 К. В таблице 246 приведены парциальные давления атомов, молекул над изучаемой системой.

На основе парциальных давлений (табл. 246) исследовались газофазные реакции 16, 17, 18, 19 для которых определен ряд термодинамических параметров (табл. 247).

Таблица 246. Парциальные давления (P, атм) над (Au-Ce-CeS-BN-C) [408]

| T, K | P(CeN) · 10 ¹⁰ | P(Ce) · 10 ⁵ | P(N ₂) · 10 ⁷ | P(Ce ₂) · 10 ¹⁰ | P(CeAu) · 10 ⁷ | P(Au ₂) · 10 ¹⁰ | P(Au) · 10 ⁵ |
|------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------|--|-------------------------|
| 2123 | 2,55 | 1,65 | 1,18 | - | 1,20 | 2,29 | 0,94 |
| 2177 | 4,58 | 3,30 | 2,33 | 1,95 | 2,41 | - | 1,64 |
| 2177 | 1,31 | 1,99 | 0,46 | 0,65 | 0,36 | - | 0,43 |
| 2186 | 3,60 | 3,78 | 1,21 | 2,43 | 2,27 | 2,54 | 1,13 |

Таблица 247. Константы равновесия, изменения энергии Гиббса, энтальпии реакций и энергии диссоциации молекулы CeN_(r) [408]

| № реакции | T _{средняя} , K | lgK _p | -ΔΦ _r ^o , э.е. | ΔH ₀ ^o , кДж/моль | D ₀ ^o (CeN), кДж/моль |
|-----------|--------------------------|------------------|--------------------------------------|---|---|
| 16 | 2180 | 2,241 | -6,0 | -151,03 | 514,02 |
| 17 | 2155 | 8,17 | -1,43 | -349,66 | 506,62 |
| 18 | 2168 | 2,98 | 24,27 | 96,45 | 518,53 |
| 19 | 2168 | 8,40 | -24,29 | -568,48 | 507,97 |

Комбинируя известные величины для D₀^o(N₂) = 940,5 кДж/моль, D₀^o(Ce₂) = 238 кДж/моль, D₀^o(CeAu) = 322 ± 15 кДж/моль, D₀^o(Au₂) = 221,5 ± 4 кДж/моль и энтальпии реакций 16, 17, 18, 19 для реакций 20, 21



получаем энергию диссоциации и энтальпию образования молекулы CeN_(r) D₀^o(CeN) = 514,6 ± 21 кДж/моль и ΔH_{f,298}^o(CeN_(r)) = 377,0 ± 17 кДж/моль.

О'Делл и др. [412] провели исследование по изучению зависимости температуры плавления CeN от избыточного давления азота в области от 21 атм до 10⁻² атм. Конгруэнтное плавление CeN наблюдали при 2848 ± 300 К и давлении азота 5 атм. Получена зависимость температуры плавления CeN_(r) от давления азота в виде (рис. 37, прямая 4) lgP(N₂) = -51000/T + 18,5.

Браун и др. [405] изучали характер поведения CeN при нагревании в вакууме. Найдено, что при 1873 К нитрид цезия состава CeN_{0,98}O_{0,02(r)} в течении 30 минут теряет 0,8% исходной массы и изменяет состав до CeN_{0,85}O_{0,03(r)}.

Куликов [26] расчетными методами получил давления парогазовой фазы над CeN-Ce и CeN, некоторые из которых приведены в таблице 248 и на рис. 37 (прямые 5, 6, 7, 8, 9).

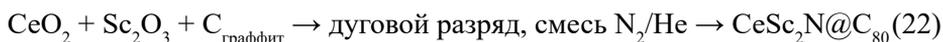
Таблица 248. Давление и состав парогазовой фазы над CeN-Ce и CeN (P, атм) [26]

| Параметры | T, K | | | |
|---------------------------|--------|-------|-------|------|
| | CeN-Ce | | CeN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| -lgP(Ce) | - | - | 5,63 | 3,02 |
| -lgP(N ₂) | 7,27 | 3,77 | 5,93 | 3,33 |
| -lgP(CeN) | 9,80 | 6,14 | 9,80 | 6,14 |
| -lgΣP | 4,96 | 2,76 | 5,46 | 2,85 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Ce | 99,52 | 90,30 | | |
| N ₂ | 0,48 | 9,66 | | |
| CeN | 0,005 | 0,04 | 0,004 | 0,05 |

Давления продуктов диссоциации CeN в области 1100-2850 К представлены в [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(N_2) = -26074/T + 7,11$; $\lg P(Ce) = -26074/T + 7,41$; $\lg P(CeN) = -36500/T + 8,47$; $\lg P_{\text{общ.}} = -26074/T + 7,58$; $\lg a(Ce) = -4482/T + 1,57$.

Сяо и др. [750] методом ионно-дугового планирования в атмосфере азота получены тонкие пленки нитрида церия (CeN).

Ванг и др. [1152] синтезировали образцы CeSc₂N@C₈₀ по схеме



Изучены масс-спектр, структура. Даны рисунки структуры полученных соединений.

Зханг и др. [1170] из первых принципов исследовали влияние давления на изменение структуры нитрида церия. Расчет проводили в области давлений от 0 до 10⁶ атм.

Аристова и др. [879] провели анализ информации о термодинамических свойствах моонитрида церия (CeN) в твердом состоянии. Даны значения термодинамических функций $C_{p(r)}$, $\Phi_{(r)}^\circ$, $S_{(r)}^\circ$, $H_{(r)}^\circ$ - $H_{(0)}^\circ$ в области температур 298-2900 К. Результаты расчетов показали, что в составе паров CeN преобладают Ce_(r) и N_{2(r)}, т.е. испарение нитрида церия происходит по реакции 23.



Численные значения величины общего давления пара, полученные в [879] тремя способами (с учетом разных величин энтальпии образования CeN_(r)), приведены в таблице 249 и на рис. 37 (прямые 1, 2). В таблице 249 приведены также T_{пл} (CeN).

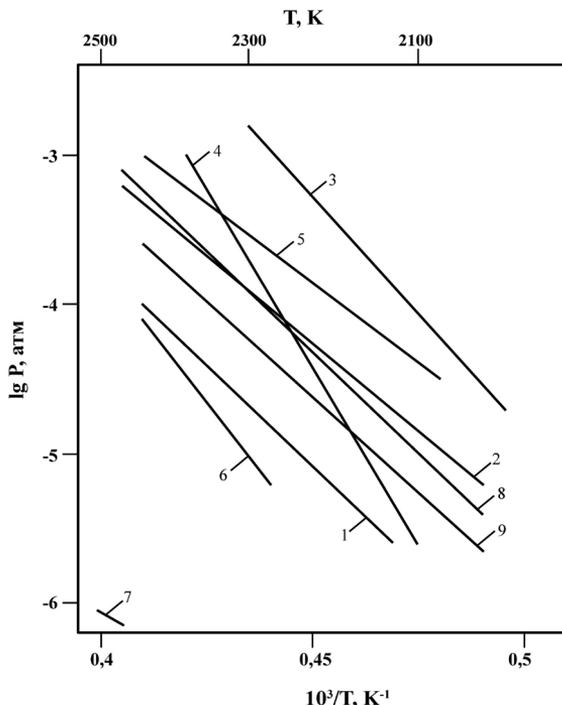


Рис. 37. Температурная зависимость общего давления пара над CeN:

1. P (общ.), (при $\Delta H_f^\circ(\text{CeN}) = -377$ кДж/моль) [879];
2. P (общ.), (при $\Delta H_f^\circ(\text{CeN}_{(т)}) = -326$ кДж/моль) [879];
3. P (общ.) [879]; с использованием данных [170, 879];
4. P (N_2) при плавлении CeN [412];
5. P (N_2) над (CeN-N) [26];
6. P (Ce) над (CeN-N) [26];
7. P (CeN) над (CeN-N) [26];
8. P (Ce) над (CeN) [26];
9. P (N_2) над (CeN) [26].

Таблица 249. Давления насыщенного пара над $\text{CeN}_{(т)}$ ($\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CeN}_{(т)})$, кДж/моль) [879]

| T, K | $\Delta H_{f,298}^\circ = -377$ $T_{пл} = 3900$ K P, atm | $\Delta H_{f,298}^\circ = -326$ $T_{пл} = 3634$ K P, atm | [170] $T_{пл} = 2545$ K P, atm |
|------|--|--|--------------------------------------|
| 1000 | $8,3 \cdot 10^{-21}$ | $4,9 \cdot 10^{-19}$ | $6,4 \cdot 10^{-18}$ |
| 1500 | $9,8 \cdot 10^{-12}$ | $1,5 \cdot 10^{-10}$ | $2,6 \cdot 10^{-9}$ |
| 2000 | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $5,1 \cdot 10^{-5}$ |
| 2500 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $8,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,9 \cdot 10^{-2}$ |

Система празеодим-азот

В системе празеодим-азот в конденсированном состоянии существует нитрид $\text{PrN}_{(т)}$ с температурой плавления 2990 K [24, 58].

Испарение Pr

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение жидкого празеодима в температурной области 1644-2120 K. Испарение

производилось из танталовых эффузионных камер. Получено уравнение температурной зависимости давления пара празеодима в виде $\lg P(\text{Pr}, \text{атм}) = -18083/T + 5,19$. Теплота испарения Pr, полученная по II закону, составила $\Delta H_{\text{в.т}}^{\circ} = 345$ кДж/моль или $\Delta H_{\text{в.298}}^{\circ} = 372$ кДж/моль. Точка кипения $T_{\text{кип.}} = 3485 \pm 30$ К. Точка плавления празеодима $T_{\text{пл.}} = 1208$ К [1320]. По данным [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{\text{в.т}}^{\circ}(\text{Pr}_{(\text{ж})}) = 299$ кДж/моль или $\Delta H_{\text{с.298}}^{\circ}(\text{Pr}_{(\text{ж})}) = 326$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения празеодима в области температур 1650-2100 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -17680/T + 6,06$.

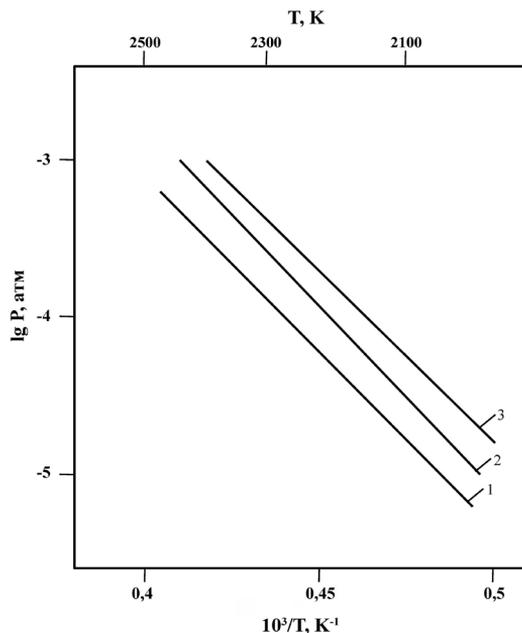


Рис. 38. Температурная зависимость давления пара над системой (Pr-N):
1. P (N₂) над (PrN-Pr) [26]; 2. P (Pr) над (PrN-Pr) [26]; 3. P (общ.) над PrN [26].

Диссоциация и испарение нитридов в системе празеодим-азот

Лютая и др. [547] исследовали условия получения нитрида празеодима с помощью NH₃ и N₂. Нитрид празеодима (PrN) получали в компактном состоянии при азотировании компактных образцов металла (Pr) в аммиаке при температуре 970 К в продолжении 1-4 часов в зависимости от размера образцов.

Браун и др. [405] нагревали в вакууме PrN_{0,98}O_{0,1} в течение 1 часа при 1873 К. Образец потерял 1,9% исходной массы и стал описываться формулой PrN_{0,92}O_{0,02}. Период кристаллической решетки остался почти без изменения. Этот состав можно отнести к конгруэнтному испарению.

Куликов [26] расчетным методом определил состав и давление пара над системами Pr-N, которые приведены в таблице 250 и на рис. 38 (прямые 1, 2, 3).

Таблица 250. Состав и давление пара над системой Pr-N (P, атм) [26]

| Состав, парциальные давления | T, К | | | |
|------------------------------|-------|-------|------|------|
| | PrN-N | | PrN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(N_2)$ | 6,60 | 3,59 | 5,28 | 3,06 |
| $-\lg P(Pr)$ | 5,06 | - | 4,98 | 2,76 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 4,32 | 2,45 | 4,80 | 2,58 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Pr | 99,48 | 92,75 | - | - |
| N ₂ | 0,52 | 7,25 | - | - |

Давления продуктов диссоциации PrN в области 1200-2900 К представлены в работе [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(N_2) = -23117/T + 6,19$; $\lg P(Pr) = -23117/T + 6,49$; $\lg P_{\text{общ.}} = -23117/T + 6,67$; $\lg a(Pr) = -4811/T + 1,66$.

Косак и др. [763] на основе расчетов из первых принципов изучили структурные, упругие, электронные и термодинамические свойства нитрида празеодима (PrN) в структурах различных пространственных групп, как NaCl, CsCl. Энергия сцепления PrN в NaCl составила 1370 кДж/моль.

Система неодим-азот

В системе неодим-азот в конденсированном состоянии существует нитрид NdN_(т) с температурой плавления 3000 К [24, 58].

Испарение Nd

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение неодима в области температур 1528-1923 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара неодима в виде $\lg P(Nd, \text{атм}) = -16320/T + 5,22$. Теплота испарения неодима получилась равной $\Delta H_{\text{в,г}}^{\circ} = 312,2$ кДж/моль или $\Delta H_{\text{в,298}}^{\circ} = 327,4$ кДж/моль. Точка кипения получилась равной $T_{\text{кип.}} = 3400 \pm 5$ К. Точка плавления неодима $T_{\text{пл.}} = 1297$ К [1320]. По данным [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{\text{в,г}}^{\circ}(Nd_{(\text{ж})}) = 293,4$ кДж/моль или $\Delta H_{\text{в,298}}^{\circ} = 318,9$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения неодима в области температур 1500-1950 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -15910/T + 6,06$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе неодим-азот

Лютая и др. [547] исследовали условие получения нитрида неодима с помощью NH₃ и N₂. Нитрид неодима (NdN) получали в компактном состоянии при азотировании компактных образцов металла (Nd) в аммиаке при температуре 670 К в продолжении 1-4 часов в зависимости от размера образцов.

Куликов [26] расчетными методами определил состав и давление пара над системой Nd-N, которые приведены в таблице 251 и на рис. 39 (прямые 1, 2, 3, 4, 5).

Таблица 251. Состав и давление пара над системой Nd-N (P, атм) [26]

| Состав, парциальные давления | Т, К | | | |
|------------------------------------|--------|-------|------|------|
| | NdN-Nd | | NdN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| -lgP(N ₂) | 5,98 | 2,89 | 4,26 | 2,19 |
| -lgP(Nd) | 3,90 | 1,85 | 3,96 | 1,89 |
| -lgP _{общ.} | 2,99 | 1,53 | 3,78 | 1,72 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Nd | 99,9 | 95,56 | - | - |
| N ₂ | 0,1 | 4,44 | - | - |

Давление продуктов диссоциации NdN в области 1300-3000 К представлены в работе [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(N_2) = -20587/T + 6,04$; $\lg P(Nd) = -20587/T + 6,34$; $\lg P_{общ.} = -20587/T + 6,52$; $\lg a(Nd) = -5160/T + 1,72$.

Мелин и др. [190] показали, что из большого семейства кластерных фуллеренов Nd₃N@C_{2n} (40 ≤ n ≤ 49) преимущественно существует нитридный кластер с C₈₈.

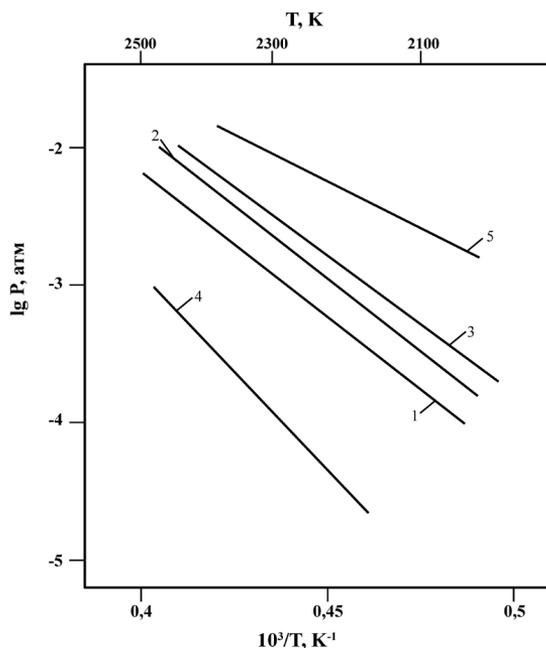


Рис. 39. Температурная зависимость давления пара неодима и азота при диссоциации нитрида неодима:

1. P (N₂) над NdN [26];
2. P (Nd) над NdN [26];
3. P (общ.) над NdN [26];
4. P (N₂) над (NdN-Nd) [26];
5. P (общ.) над (NdN-Nd) [26].

Система прометий-азот

В системе прометий-азот в конденсированном состоянии получен PmN_(т) [24, 26].

Испарение Pm

По данным работы [26], давление насыщенного пара прометия (P атм) описывается зависимостями: для области температур 298-1204 К $\lg P(\text{Pm}) = -19372/T + 5,72$; для области температур 1204-3785 К $\lg P(\text{Pm}) = -18305/T + 4,84$. $T_{\text{пл}}(\text{Pm}) = 1204$ К, $T_{\text{кип}}(\text{Pm}) = 3785$ К [26].

Диссоциация и испарение нитридов в системе прометий-азот

Куликов [26] расчетными методами изучил состав и давление пара над системой Pm-N, которые приведены в таблице 252 и на рис. 40 (прямые 1, 2, 3, 4, 5).

Таблица 252. Состав и давление пара над системой Pm-N (P, атм) [26]

| Состав, парциальные давления | T, K | | | |
|------------------------------------|---------|-------|------|------|
| | PmN- Pm | | PmN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 6,18 | 2,90 | 5,14 | 2,83 |
| $-\lg P(\text{Pm})$ | 4,31 | 2,25 | 4,84 | 2,53 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 4,31 | 2,25 | 4,66 | 2,35 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Pm | 98,65 | 72,27 | - | - |
| N_2 | 1,35 | 27,73 | - | - |

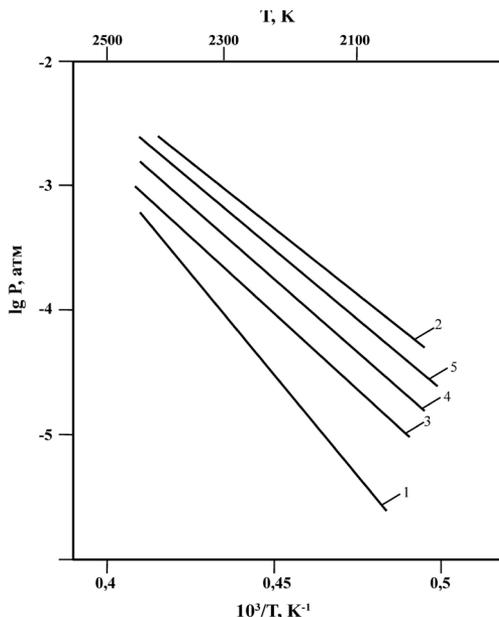


Рис. 40. Температурная зависимость давления пара прометия и азота при диссоциации нитрида прометия (PmN):

1. P (N_2) над (PmN - Pm) [26];
2. P (Pm) над (PmN - Pm) [26];
3. P (N_2) над PmN [26];
4. P (Pm) над PmN [26];
5. P (общ.) над PmN [26].

Давление продуктов диссоциации PmN в области 1200-2550 К представлены в работе [26] уравнениями (P, атм): $\lg P(N_2) = -23125/T + 6,43$; $\lg P(Pm) = -23125/T + 6,73$; $\lg P_{\text{общ.}} = -23125/T + 6,90$; $\lg a(Pm) = -4827/T + 1,89$. При температурах выше 2550 К общее давление газовой фазы над системой PmN-Pm составляет (P, атм) $\lg P_{\text{общ.}} = -27558/T + 8,6$.

Система самарий-азот

В системе самарий-азот в конденсированном состоянии получен нитрид $SmN_{(r)}$ синтезом из элементов химическим путем [24, 58]. Температура плавления SmN составляет 2930 К [24].

Испарение Sm

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение самария в температурной области 885-1222 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара самария в виде $\lg P(Sm, \text{атм}) = -10784/T + 5,90$. Теплота сублимации самария, полученная по II закону, составила $\Delta H_{s,T}^{\circ} = 206,3$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 203,1$ кДж/моль. Точка кипения $T_{\text{кип.}} = 2025 \pm 15$ К. Точка плавления самария $T_{\text{пл.}} = 1325$ К. По данным работ [1319, 1320], $\Delta H_{s,298}^{\circ}(Sm_{(r)}) = 206,9 \pm 2$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения самария в области температур 880-1220 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -10573/T + 6,92$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе самарий-азот

Болгар и др. [413] методами масс-спектрометрии и Кнудсена изучили процесс испарения нитрида самария. Препарат нитрида получали азотированием чистого самария и получили нитрид состава $SmN_{0,89}$. В масс-спектре над нитридом при 1250-1700 К найдены ионы Sm^+ и N_2^+ . Методом Кнудсена в интервале температур 1563-1754 К из Мо камер при различных диаметрах отверстия истечения исследована общая скорость испарения нитрида самария состава $SmN_{0,8(r)}$. В работе [413] показано, что нитрид самария при нагревании в начальный период теряет преимущественно азот и только после достижения состава близкого к $SmN_{0,8(r)}$ в интервале температур 1250-1800 К диссоциирует по реакции 24.



В таблице 253 приведены общая скорость испарения и парциальные давления пара самария и азота при диссоциации $SmN_{0,8(r)}$ (рис. 41, прямые 2, 3).

Предложена температурная зависимость общей скорости испарения (W , г/см²·с) (при «нулевом» отверстии истечения из камеры Кнудсена) для нитрида $SmN_{0,8(r)}$ в виде уравнения $\lg W = -18400/T + 8,2$. Вычисленная по II закону термодинамики энтальпия реакции 24 при средней температуре исследования равна 2205 кДж и согласуется с подобной величиной работы [414].

Таблица 253. Общая скорость испарения и давление пара Sm и N₂ при диссоциации SmN_{0,8(r)} [413]

| T, K | W·10 ³ , г/см ² ·с | P(Sm)·10 ⁴ , атм | P(N ₂)·10 ⁵ , атм |
|------|--|-----------------------------|--|
| 1563 | 0,26 | 0,16 | 0,64 |
| 1587 | 0,40 | 0,25 | 0,99 |
| 1613 | 0,60 | 0,38 | 1,50 |
| 1639 | 0,91 | 0,58 | 2,31 |
| 1667 | 1,35 | 0,86 | 3,46 |
| 1695 | 2,17 | 1,40 | 5,61 |
| 1724 | 3,23 | 2,11 | 8,42 |
| 1754 | 5,00 | 3,29 | 13,15 |

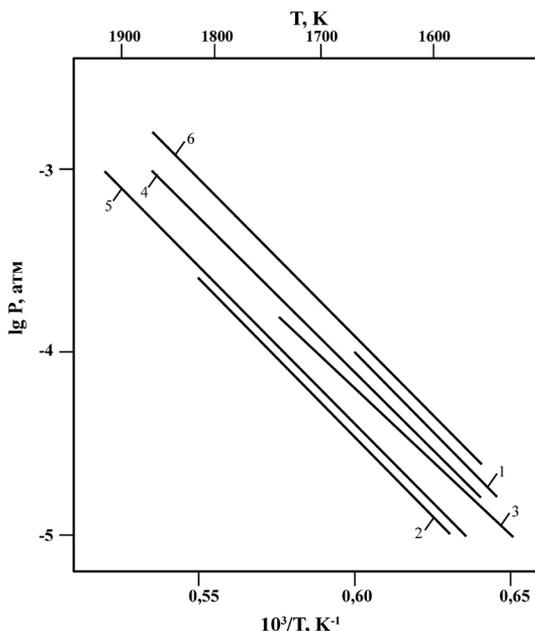
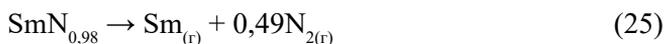


Рис. 41. Температурная зависимость общего давления пара над SmN:
 1. P (общ.) над SmN_{0,98} [414]; 2. P (N₂) над SmN_{0,8} [413]; 3. P (Sm) над SmN_{0,8} [413];
 4. P (Sm) над SmN [26]; 5. P (N₂) над SmN [26]; 6. P (общ.) над SmN [26].

Браун и др. [405, 414] методом Кнудсена изучали процесс испарения нитрида самария в области температур 1520-1621 К. Испарение проводилось из молибденовых камер с диаметром отверстия истечения 0,077 см. Препарат состава SmN_{0,97}O_{0,02} при нагревании 60 мин при 1573 К теряет 7,6% исходной массы, и получается выражение SmN_{0,98}O_{0,02} с тем же периодом кристаллической решетки. Масс-спектрометрические исследования состава пара над изучаемым соединением показали, что нитрид самария при нагревании диссоциирует по реакции 25



В таблице 254 приведены экспериментальные результаты работы [414] по испарению $\text{SmN}_{0,98}$. Нами [25] с помощью уравнения (7 гл. 1) и с использованием экспериментальных данных таблицы 254 получено общее давление пара над нитридом самария (табл. 254 и рис. 41, прямая 1).

Таблица 254. Испарение $\text{SmN}_{0,98}$ [25, 414]

| $\Phi_{\text{эфф.з. отв.}}^*$ см | Т, К | Время испарения, мин | Потеря веса, мг | $P_{\text{общ.}} \cdot 10^6$, атм | ΔH_{298}° (III закон) кДж/моль | |
|-------------------------------------|------|----------------------------|--------------------|------------------------------------|---|--------------------------|
| | | | | | Неравновесное (среднее) | Равновесное (среднее) |
| 0,077 | 1520 | 123 | 3,55 | 8,53 | 532,95 | 530,03 |
| | 1562 | 75 | 4,15 | 0,166 | | |
| | 1621 | 40 | 6,55 | 0,492 | | |

Для равновесного процесса энтальпия реакции 25 составила 530,03 кДж/моль. Для других величин в [414] даны $\Delta H_{\text{с,298}}^{\circ}(\text{Sm}_{(г)}) = 206,5$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{г,298}}^{\circ}(\text{SmN}_{0,98(г)}) = -324 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{г,298}}^{\circ}(\text{SmN}_{(г)}) = -330 \pm 20$ кДж/моль.

Куликов [26] расчетным методом получил состав и давление пара при диссоциации SmN , которые приведены в таблице 255 и на рис. 41 (прямые 4, 5, 6).

Таблица 255. Состав и давление пара Sm и N_2 при диссоциации SmN (P, атм) [26]

| Состав, парциальные давления | Т, К | |
|---------------------------------|--------------------------|------|
| | Диссоциация SmN | |
| | 1500 | 2000 |
| $-\lg P(\text{Sm})$ | 5,24 | 2,32 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 5,54 | 2,62 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 5,07 | 2,14 |
| $-\lg a(\text{Sm})$ | 3,57 | 2,17 |

Для компонентов газовой фазы при диссоциации SmN даны следующие уравнения для области температур 1345-2930 К (P, атм) [26]: $\lg P(\text{N}_2) = -17564/T + 6,17$; $\lg P(\text{Sm}) = -17564/T + 6,47$; $\lg P_{\text{общ.}} = -17564/T + 6,64$; $\lg a(\text{Sm}) = -8381/T + 2,02$.

Система европий-азот

В системе европий-азот в конденсированном состоянии существует нитрид $\text{EuN}_{(г)}$ с температурой плавления 2840 К [24, 58].

Испарение Eu

Спеддинг и др. [1320, 1321, 1322] методом Кнудсена исследовали испарение европия в температурной области 700-900 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара европия в виде $\lg P(\text{Eu}, \text{атм}) = -8982/T + 5,28$. Теплота сублимации Eu $\Delta H_{\text{с,г}}^{\circ} = 171,8$ кДж/моль (II закон), $\Delta H_{\text{с,298}}^{\circ} = 176,3$ кДж/моль (II закон), $\Delta H_{\text{с,298}}^{\circ} = 175,2 \pm 3$ кДж/моль (III закон). Точки плавления и кипения Eu получились равными $T_{\text{пл.}} = 1099$ К, $T_{\text{кип.}} = 1870$ К. Температурная зависимость скорости испарения

европия в области температур 700-900 К выражается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -8801/T + 6,34$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе европий-азот

Гингерич и др. [416] масс-спектрометрическим методом изучили состав и давление пара над нитридом европия (EuN). Исследования проводились в области температур 1180-1351 К из молибденовых эффузионных камер с диаметром отверстия истечения $2,54 \cdot 10^{-1}$ см и $5,08 \cdot 10^{-1}$ см. Найдено, что $\text{EuN}_{(r)}$ имеет узкую область гомогенности. Масс-спектрометрически показано, что в паре над $\text{EuN}_{(r)}$ присутствуют в основном ионы Eu^+ и N_2^+ . При испарении $\text{EuN}_{1-x(r)}$ происходит реакция 26



Исследования по испарению нитрида европия проводились из камер Кнудсена с диаметром истечения $2,54 \cdot 10^{-1}$ см, т.к. использование камер Кнудсена с диаметром $5,08 \cdot 10^{-1}$ приводило к результатам почти на порядок ниже, чем при диаметре $2,54 \cdot 10^{-1}$ см.

Результаты по испарению EuN_{1-x} , полученные в работе [416], приведены в таблице 256 и на рис. 42 (прямые 1, 2). Стандартная энтальпия реакции 26, рассчитанная по II и III законам термодинамики на основе данных таблицы 256, составляет соответственно $392,0 \pm 15$ кДж/моль и $397,9 \pm 8$ кДж/моль. Для энтальпии образования EuN $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{EuN}_{(r)}) = 217,6 \pm 25$ кДж/моль.

Таблица 256. Парциальные давления $\text{Eu}_{(r)}$ и $\text{N}_{2(r)}$ и равновесные константы равновесия реакции 26 [416]

| Т, К | -lg P (атм) | | -lg K |
|------|-------------|----------------|-------|
| | Eu | N ₂ | |
| 1253 | 3,84 | 4,09 | 5,89 |
| 1297 | 3,44 | 3,60 | 5,24 |
| 1337 | 3,04 | 3,36 | 4,72 |
| 1351 | 2,92 | 3,22 | 4,53 |
| 1325 | 3,10 | 3,43 | 4,82 |
| 1305 | 3,30 | 3,62 | 5,11 |
| 1257 | 3,50 | 3,96 | 5,48 |
| 1278 | 3,51 | 3,80 | 5,41 |
| 1241 | 3,80 | 4,13 | 5,87 |
| 1200 | 4,02 | 4,50 | 6,28 |
| 1232 | 3,84 | 4,04 | 5,85 |
| 1180 | 4,21 | 4,65 | 6,53 |
| 1207 | 4,06 | 4,23 | 6,17 |
| 1293 | 3,46 | 3,61 | 5,27 |
| 1315 | 3,11 | 3,37 | 4,79 |
| 1350 | 2,79 | 3,07 | 4,32 |
| 1224 | 3,94 | 4,33 | 6,11 |

Куликов [26] расчетным методом для различных энтальпий образования EuN (-218 и -314 кДж/моль) получил различные величины по давлению пара Eu и N_2 при диссоциации EuN , которые приведены в таблице 257 и на рис. 42 (прямые 3, 4, 5, 6, 7, 8).

Таблица 257. Давление пара Eu и N_2 при диссоциации EuN (P , атм; ΔH , кДж/моль) [26]

| Параметр | Т, К | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|------|
| | $\Delta H_{f,298}(\text{EuN}) = -218$ | | $\Delta H_{f,298}(\text{EuN}) = -314$ | |
| | 1500 | 1870 | 1500 | 1870 |
| $-\lg P(\text{Eu})$ | 2,70 | 1,01 | 4,89 | 2,76 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 3,01 | 1,31 | 5,19 | 3,06 |
| $-\lg P_{\text{общ}}$ | 2,53 | 0,83 | 4,71 | 2,59 |
| $-\lg a(\text{Eu})$ | 1,66 | 1,01 | 3,84 | 2,76 |

Общее давление над EuN для области температур 1090-2690 К описывается зависимостью $\lg P(\text{общ}) = -13850/T + 6,04$. Из рис. 42 видно, что расчет Куликова [26] по давлению диссоциации EuN для $\Delta H_f = 218$ кДж/моль хорошо совпадает с подобными экспериментальными величинами работы [416].

Имамура и др. [392] получали нитрид европия (EuN) терморазложением $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ при 573 К.

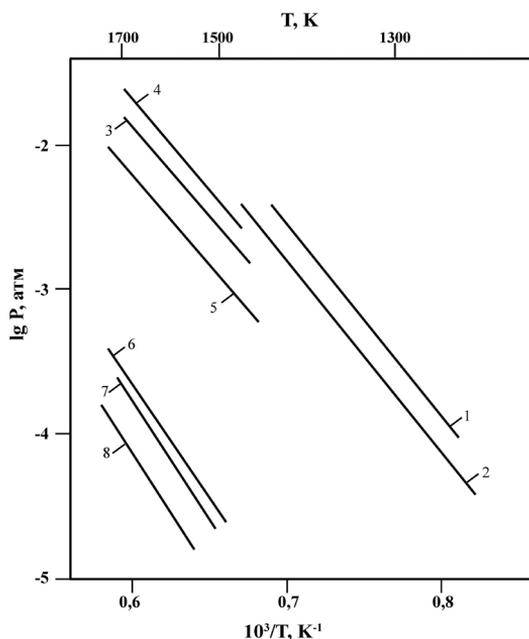


Рис. 42. Температурная зависимость давления пара европия и азота при диссоциации нитрида европия (EuN), (ΔH , кДж/моль):

1. $P(\text{Eu})$ над EuN [416];
2. $P(\text{N}_2)$ над EuN [416];
3. $P(\text{Eu})$ над EuN , ($\Delta H_f = -218$) [26];
4. $P(\text{общ.})$ над EuN , ($\Delta H_f = -218$) [26];
5. $P(\text{N}_2)$ над EuN , ($\Delta H_f = -218$) [26];
6. $P(\text{общ.})$ над EuN , ($\Delta H_f = -314$) [26];
7. $P(\text{Eu})$ над EuN , ($\Delta H_f = -314$) [26];
8. $P(\text{N}_2)$ над EuN , ($\Delta H_f = -314$) [26].

Система гадолиний-азот

В системе гадолиний-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $GdN_{(r)}$ с температурой плавления 2610 К [24, 58].

Испарение Gd

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение гадолиния в температурной области 1620-2097 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара гадолиния в виде $\lg P(Gd, \text{атм}) = -19600/T + 5,64$. Теплота испарения гадолиния, полученная по II закону, составила $\Delta H^{\circ}_{v,t} = 375$ кДж/моль или $\Delta H^{\circ}_{s,298} = 401$ кДж/моль, а по III закону: $\Delta H^{\circ}_{s,298} = 400 \pm 1$ кДж/моль. Точка кипения Gd $T_{\text{кип.}} = 3506 \pm 5$ К. Точка плавления Gd, по данным работы [1320], $T_{\text{пл.}} = 1620$ К. По данным работы [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H^{\circ}_{v,t}(Gd_{(ж)}) = 322$ кДж/моль или $\Delta H^{\circ}_{s,298}(Gd_{(r)}) = 350$ кДж/моль. По данным работы [1321], $\Delta H^{\circ}_{s,298}(Gd_{(r)}) = 342$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения гадолиния в области температур 1600-2100 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -19197/T + 6,53$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе гадолиний-азот

Гингерич и др. [419] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1821-2320 К исследовали состав пара и давление диссоциации нитрида гадолиния (GdN). Образец испаряли из молибденовых камер Кнудсена с диаметром истечения 0,9 мм. Образцы GdN содержали значительное количество кислорода. При температуре 2061 К давление пара для $Gd_{(r)}$, $N_{2(r)}$, $GdO_{(r)}$ составляло соответственно $\lg P(\text{атм})$ -4,86; -5,06; -6,60. Оцененное парциальное давление пара $P(GdN)$ при 2391 К составляет менее $4,5 \cdot 10^{-9}$ атм. Сделан вывод, что при нагревании в вакууме GdN диссоциирует по реакции



В таблице 258 и на рис. 39 (прямые 1, 2) представлены давления диссоциации нитрида гадолиния.

Энтальпии реакции 27 (ΔH°_{298}), полученные с помощью II и III законов термодинамики, соответственно составили 727 ± 20 кДж/моль и 734 ± 10 кДж/моль. Графически из константы равновесия реакции 27 по II закону получена $\Delta H^{\circ}_{2080} = 694 \pm 20$ кДж/моль. Для энтальпии образования $GdN_{(r)}$ получено $\Delta H^{\circ}_{f,298}(GdN_{(r)}) = 330 \pm 20$ кДж/моль. По оценке авторов работы [419], коэффициент испарения $GdN_{(r)}$ составляет $2,6 \cdot 10^{-3}$.

Авторы работ [405, 406] показали, что нитрид $GdN_{0,96}O_{0,02(r)}$ при 1873 К в течение 60 минут теряет 0,2% исходной массы и переходит в состав $GdN_{0,94}O_{0,02}$, не меняя период кристаллической решетки.

Таблица 258. Наблюдаемые интенсивности ионов $[I(\text{Gd}^+), I(\text{N}_2^+)]$ и соответствующие парциальные давления Gd и N_2 при диссоциации нитрида гадолиния [419]

| Нитрид гадолиния | | | | |
|------------------|------------------------------------|----------------|-----------|----------------|
| T, K | Интенсивность (A)·10 ¹⁰ | | -lgP(атм) | |
| | Gd | N ₂ | Gd | N ₂ |
| 2243 | 5100 | 930 | 3,86 | 4,23 |
| 2320 | 7390 | 1720 | 3,69 | 3,95 |
| 2240 | 4170 | 966 | 3,95 | 4,21 |
| 2166 | 1790 | 431 | 4,33 | 4,58 |
| 2061 | 563 | 149 | 4,86 | 5,06 |
| 1891 | 52,0 | 6,65 | 5,93 | 6,45 |
| 1978 | 163 | 29,9 | 5,41 | 5,77 |
| 1964 | 155 | 27,1 | 5,44 | 5,82 |
| 2064 | 478 | 79,2 | 4,93 | 5,33 |
| 2137 | 976 | 184 | 4,60 | 4,95 |
| 2189 | 2130 | 306 | 4,25 | 4,72 |

Куликов [26] расчетными методами определил состав и давление пара над системой Gd-N, которые приведены в таблице 259 и на рис. 43 (прямые 3, 4, 5).

Таблица 259. Состав и давление пара над системой Gd-N (P, атм) [26]

| Состав, парциальные давления | T, K | | | |
|------------------------------|--------|-------|------|------|
| | GdN-Gd | | GdN | |
| | 2500 | 2900 | 2500 | 2900 |
| -lgP(N ₂) | 5,11 | 3,24 | 3,39 | 2,05 |
| -lgP(Gd) | 2,32 | 1,16 | 3,09 | 1,75 |
| -lgP _{общ.} | 2,31 | 1,15 | 2,91 | 1,58 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Gd | 99,87 | 99,16 | - | - |
| N ₂ | 0,13 | 0,84 | - | - |

Для компонентов газовой фазы при диссоциации GdN получено (P, атм) [26]: $\lg P(\text{N}_2) = -23723/T + 6,09$; $\lg P(\text{Gd}) = -23723/T + 6,41$; $\lg P_{\text{общ.}} = -23723/T + 6,58$; $\lg a(\text{Gd}) = -4710/T + 1,03$.

Долг и др. [709] теоретическими методами изучили длины связей, энергии связывания, колебательные частоты, дипольные моменты и распределения зарядов для основных и низших возбужденных электронных состояний нитрида гадолиния. Энергия связывания, полученная различными методами расчета, составила от 430 до 540 кДж/моль.

Стивенсон и др. [1130, 1131] синтезировали ряд соединений $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{GdSc}_2\text{N}@C_{80}$, $\text{Gd}_2\text{ScN}@C_{80}$ и изучили их структуры. Даны рисунки структур.

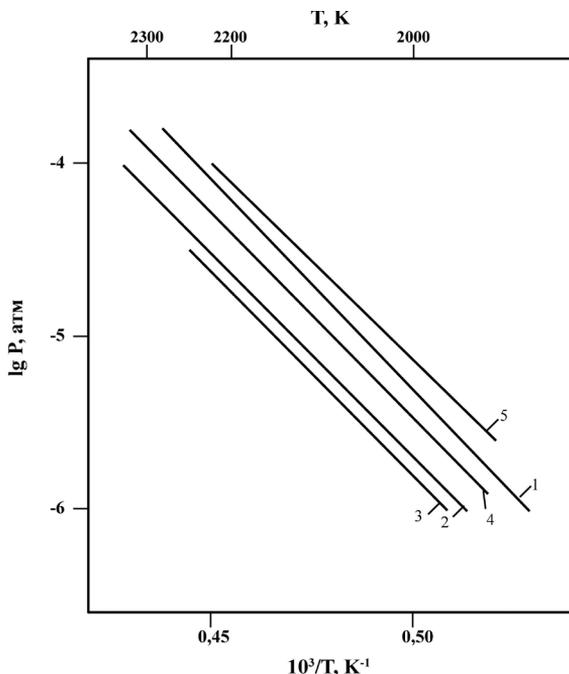


Рис. 43. Температурная зависимость давления пара гадолиния и азота при диссоциации нитрида гадолиния (GdN):

1. P (Gd) над GdN [419]; 2. P (N₂) над GdN [419]; 3. P (N₂) над GdN [26];
4. P (Gd) над GdN [26]; 5. P (общ.) над GdN [26].

Краусе и др. [246] получили, выделили и идентифицировали методами масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии эндоэдральные фуллерены Gd₃N@C_{2n} (n = 40–44). Даны рисунки структур найденных фуллеренов нитридов гадолиния.

Лу и др. [1146] на синтезированных образцах Gd₃N@C₈₀ изучили структуру и магнитные свойства.

Янг и др. [464] методом реакции атмосферного газа с изолированной поверхностью в многоциклической жидкостной хроматографии синтезировали смешанно-металлические кластеры фуллеренов на основе нитридов гадолиния Gd_xSc_{3-x}N@C₈₀ (x = 2(1), 1(2)). Даны рисунки структур.

Чаур и др. [187] на синтезированных образцах Gd₃N@C_{2n} (2n = 80, 84, 88) исследовали влияние клетки на реакционную способность. Показано с помощью ряда методов, в том числе масс-спектрометрически, что реакционная способность значительно уменьшается с увеличением клетки фуллерена.

Валенсиа и др. [207] методом теории функционала плотности изучили электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства фуллеренов Gd₃N@C_{2n} (2n = 80, 84, 88, 92, 96).

Янг и др. [760] теоретически изучили большой кластер Gd₃N, внедренный в углеродную клетку, не отвечающую правилу изолированных пятиугольников. Даны рисунки изученных структур Gd₃N@C₇₈.

Зханг и др. [915] произвели синтез и структурное изучение смешанно-металлических кластеров $Gd_xHo_{3-x}N@C_{80}$ и $Gd_xLu_{3-x}N@C_{80}$. Рассчитаны структуры кластеров и даны их рисунки.

Система тербий-азот

В системе тербий-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $TbN_{(т)}$ [24, 26, 58].

Испарение Tb

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение тербия в температурной области 1625-2043 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара тербия в виде $\lg P(Tb, \text{атм}) = -19147/T + 5,78$. Теплота испарения Tb, полученная по II закону, составила $\Delta H_{v,т}^{\circ} = 366,3$ кДж/моль или $\Delta H_{v,298}^{\circ} = 392,7$ кДж/моль. Точка кипения Tb получилась равной $T_{\text{кип.}} = 3314 \pm 30$ К. Точка плавления тербия, по данным работы [1320], оценивается как $T_{\text{пл.}} = 1800 \pm 20$ К. По данным работы [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{s,т}^{\circ} = 355,3$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 363,2$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения тербия в области температур 1600-2000 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -18836/T + 6,72$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе тербий-азот

Браун и др. [405] синтезировали нитрид тербия с помощью дуговой плавки в атмосфере азота. Образец получен состава $TbN_{0,97}O_{0,02}$. После выдержки при 1873 ± 20 К в течение 60 минут образец потерял около 0,3% исходной массы, а его состав стал близким к $TbN_{0,92}O_{0,02}$, т.е. образец терял преимущественно азот.

Куликов [26] расчетным методом определил состав и давление пара над системой Tb-N, которые приведены в таблице 260 и на рис. 44 (прямые 1, 2, 3, 4, 5).

Таблица 260. Состав и давление пара над системой Tb-N [26]

| Состав пара, давление | Т, К | | | |
|---------------------------|--------|-------|-----------------|------|
| | TbN-Tb | | Диссоциация TbN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(N_2)$ | 6,56 | 3,17 | 4,99 | 2,64 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 3,90 | 2,04 | 4,51 | 2,17 |
| $-\lg P(Tb)$ | | | 4,69 | 2,34 |
| $-\lg a(Tb)$ | | | 0,79 | 0,27 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Tb | 99,78 | 92,53 | - | - |
| N_2 | 0,22 | 7,47 | - | - |

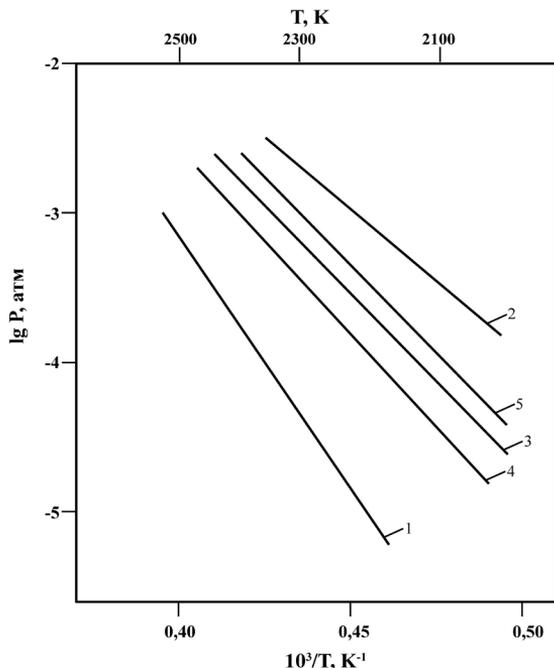


Рис. 44. Температурная зависимость давления пара тербия и азота при диссоциации нитрида тербия (TbN), P (атм):

1. $P(N_2)$ над ($TbN-Tb$) [26]; 2. P (общ.) над ($TbN-Tb$) [26]; 3. $P(Tb)$ над TbN [26];
4. $P(N_2)$ над TbN [26]; 5. P (общ.) над TbN [26].

Для компонентов газовой фазы в продуктах диссоциации получены зависимости в области 1630-2860 К [26]: $\lg P(N_2) = -23457/T + 6,74$; $\lg P(Tb) = -23457/T + 7,04$; $\lg P_{\text{общ.}} = -23457/T + 7,22$; $\lg a(Tb) = -5223/T + 1,83$.

Вольф и др. [1132, 1144] изучали структуры и магнитные свойства соединения $Tb_3N@C_{80}$. Дан рисунок структуры этого соединения.

Зуо и др. [1134] синтезировали образцы $Tb_3N@C_{2n}$ ($n = 40-44$). С использованием рентгеновской техники и других методов исследования подробно изучены структуры синтезированных образцов нитридов кластеров тербия. Даны рисунки структур.

Попов и др. [411] провели теоретические оценки стабильности, структуры и электронного строения фуллеренов $Tb_3N@C_{2n}$ ($2n = 80, 84, 86, 88$). Даны рисунки полученных структур.

Зханг и др. [495] изучили методом DFT (теоретически) геометрию, электронную структуру, энергию связи нитридного кластера фуллерена тербия – $Tb_3N@C_{84}$. Общая энергия связи данного соединения составила -68340 кДж/моль. Даны рисунки структур этого соединения.

Система диспрозий-азот

В системе диспрозий-азот в конденсированном состоянии образуется нитрид $DyN_{(r)}$ [24, 26, 58].

Испарение Dy

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение диспрозия в температурной области 1257-1690 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара диспрозия в виде $\lg P(\text{Dy}, \text{атм}) = -15090/T + 5,94$. Теплота сублимации Dy, полученная с помощью II закона, составила $\Delta H_{s,t}^{\circ} = 288,6$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 296,4$ кДж/моль [1115, 1323]. Точка кипения Dy получилась равной $T_{\text{кип.}} = 2608 \pm 20$ К. По данным работы [1325], $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Dy}_{(г)}) = 298,5$ кДж/моль. Точка плавления диспрозия, по данным работы [1320], оценивается около $T_{\text{пл.}} = 1780$ К. По данным работы [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{s,t}^{\circ}(\text{Dy}_{(г)}) = 251,2$ кДж/моль; $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Dy}_{(г)}) = 257,5$ кДж/моль. Эти результаты занижены. Температурная зависимость скорости испарения диспрозия в области температур 1500-1700 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -15402/T + 7,31$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе диспрозий-азот

Куликов [26] расчетным методом определил состав и давление пара над системой Dy-N. Результаты приведены в таблице 261 и на рис. 45 (прямые 1, 2, 3, 4, 5).

Таблица 261. Состав и давление пара над системой Dy-N (P, атм) [26]

| Параметры | T, K | | | |
|---------------------------|--------|-------|-----------------|------|
| | DyN-Dy | | Диссоциация DyN | |
| | 2000 | 2500 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 6,62 | 3,23 | 3,71 | 1,69 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 1,95 | 0,624 | - | - |
| $-\lg P(\text{Dy})$ | - | - | 3,41 | 1,39 |
| $-\lg a(\text{Dy})$ | - | - | 3,23 | 1,22 |
| Объемный состав, % | | | | |
| Dy | 100 | 99,75 | - | - |
| N_2 | - | 0,25 | - | - |

Уравнения для параметров компонентов газовой фазы при диссоциации DyN в области 1680-3000 К приведены ниже [26]: $\lg P(\text{N}_2) = -20548/T + 6,49$; $\lg P(\text{Dy}) = -20548/T + 6,79$; $\lg P_{\text{общ.}} = -20548/T + 6,97$; $\lg a(\text{Dy}) = -6692/T + 1,93$.

Дунсч и др. [1133, 477] спектроскопическим и рентгеновскими методами изучили электронные свойства триметаллнитрида фуллеренов $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{Dy}_3\text{N}@C_{2n}$ ($39 \leq n \leq 44$). Установлено, что валентность находящегося в клетке диспрозия равна трем. Валентность зависит от размера ионов металлов (как Sc, Tm, Dy), а также от орбитального перекрытия между металлами и клеткой фуллера.

Такано и др. [332] при комнатной температуре методами весового и химического анализа, а также дифракции рентгеновских лучей изучили гидрозоль нитридов AmN, DyN и их твердых растворов с ZrN во влажной атмосфере. В результате получены сложные нитриды $(\text{Zr}_{0,9}\text{Am}_{0,1})\text{N}$ и $(\text{Zr}_{0,8}\text{Dy}_{0,2})\text{N}$.

Попов и др. [411, 1145] теоретическим методом оценили структуру, стабильность и взаимодействие кластера с клеткой в нитридах фуллеренов $Dy_3N@C_{80}$, $Dy_3N@C_{78}$. Даны рисунки полученных структур.

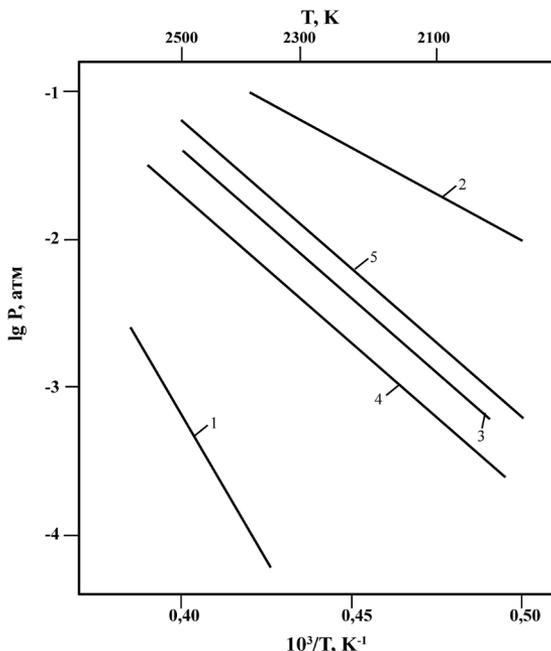


Рис. 45. Температурная зависимость давления пара диспрозия и азота при диссоциации в системе (Dy-N), P (атм):

1. P (N_2) над (DyN-Dy) [26]; 2. P (общ.) над (DyN-Dy) [26]; 3. P (Dy) над DyN [26];
4. P (N_2) над DyN [26]; 5. P (общ.) над DyN [26].

Система гольмий-азот

В системе гольмий-азот в конденсированном состоянии существует нитрид HoN с температурой кипения 3353 К [24, 26, 58].

Испарение Ho

С использованием результатов работы [1115] по энтальпиям и энтропиям сублимации гольмия нами выведено уравнение температурной зависимости давления пара гольмия для области температур 1200-1600 К в виде $\lg P(\text{Ho}, \text{атм}) = -15148/T + 5,55$. Теплота сублимации Ho, полученная по II закону, составила $\Delta H_{s,T}^{\circ} = 289,7$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 293,9$ кДж/моль, а с помощью III закона $\Delta H_{s,T}^{\circ} = 295,1$ кДж/моль. По данным работы [1325], $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Ho}_{(r)}) = 300,1 \pm 3$ кДж/моль. Точка плавления и кипения получились равными [1115, 1320] $T_{\text{пл.}} = 1773$ К, $T_{\text{кип.}} = 2845$ К. По данным работы [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{s,T}^{\circ}(\text{Ho}_{(r)}) = 284,2$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Ho}_{(r)}) = 290,5$ кДж/моль. По данным работы [1321], $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Ho}_{(r)}) = 315,6$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испа-

рения гольмия в области температур 1200-1600 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -14838/T + 6,51$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе гольмий-азот

Гингерич и др. [419] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1690-2078 К исследовали состав и давление диссоциации нитрида гольмия. Нитрид испаряли из молибденовых камер Кнудсена с диаметром истечения 0,9 мм. В масс-спектрах паровой фазы над $\text{HoN}_{(r)}$ найдены ионы гольмия, азота, ртути, фторидов гольмия и ряд РЗМ металлов и оксидов $\text{HoO}_{(r)}$, $\text{Ho}_2\text{O}_{3(r)}$, $\text{Ho}_2\text{O}_{(r)}$. За исключением ионов I (Ho^+) и I (N_2^+) интенсивность вышеперечисленных ионов была незначительна. Оценено, что при предельной температуре 2116 К давление пара молекулы $\text{HoN}_{(r)}$ над $\text{HoN}_{(r)}$ составило менее $7,4 \cdot 10^{-10}$ атм. Найдено, что нитрид гольмия диссоциирует конгруэнтно по реакции



В таблице 262 и на рис. 46 (прямые 5, 6) приведены парциальные давления $\text{Ho}_{(r)}$ и $\text{N}_{2(r)}$ над $\text{HoN}_{(r)}$, которые хорошо согласуются с результатами работы [414] по давлению пара $\text{Ho}_{(r)}$ над $\text{HoN}_{(r)}$. Энтальпия реакции 28 (ΔH_{298}), полученная с помощью II и III законов термодинамики, соответственно составила 656 ± 20 кДж/моль и 665 ± 10 кДж/моль. Из величины температурной зависимости константы равновесия реакции 28 по II закону получена $\Delta H_{1880}^\circ = 623 \pm 20$ кДж/моль. Для энтальпии образования $\text{HoN}_{(r)}$ получено $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{HoN}_{(r)}) = -355 \pm 20$ кДж/моль. По оценке авторов работы [419], коэффициент испарения $\text{HoN}_{(r)}$ составляет $9,2 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 262. Наблюдаемые интенсивности ионов [Ho^+ , $\text{I}(\text{N}_2^+)$] и соответствующие парциальные давления при испарении нитрида гольмия [419]

| Нитрид гольмия | | | | |
|----------------|--------------------------------------|----------------|-----------|----------------|
| Т, К | Интенсивность (А) · 10 ¹⁰ | | lgP (атм) | |
| | Ho | N ₂ | Ho | N ₂ |
| 1908 | 547 | 127 | 4,90 | 5,16 |
| 1972 | 1400 | 318 | 4,48 | 4,75 |
| 1811 | 171 | 22,7 | 5,43 | 5,93 |
| 1773 | 129 | 16,8 | 5,56 | 6,07 |
| 1860 | 525 | 84,3 | 4,93 | 5,35 |
| 1933 | 1400 | 237 | 4,49 | 4,89 |
| 2011 | 2590 | 445 | 4,20 | 4,59 |
| 2078 | 4710 | 922 | 3,93 | 4,26 |
| 1808 | 210 | 33,6 | 5,34 | 5,76 |
| 1749 | 87,0 | 11,4 | 5,74 | 6,25 |
| 1713 | 48,5 | 6,5 | 6,00 | 6,50 |
| 1690 | 31,0 | 3,5 | 6,20 | 6,78 |
| 1880 | 641 | 128 | 4,84 | 5,17 |
| 1980 | 2800 | 450 | 4,18 | 4,60 |

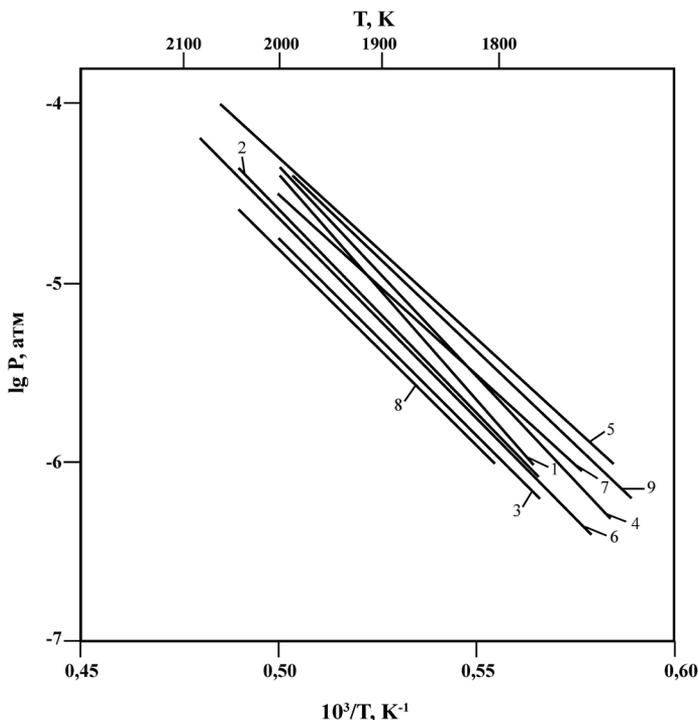
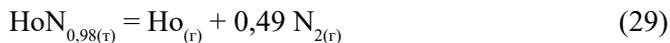


Рис. 46. Температурная зависимость давления пара гольмия и азота при диссоциации нитрида гольмия (HoN):

1. P (Ho) над HoN ($\Phi_{\text{эффуз. отв.}} = 0,077$ см) [414]; 2. P (Ho) над HoN ($\Phi_{\text{эффуз. отв.}} = 0,112$ см) [414];
3. P (Ho) над HoN ($\Phi_{\text{эффуз. отв.}} = 0,148$ см) [414]; 4. P (Ho)_{равн.} над HoN ($\Phi_{\text{эффуз. отв.}} = 0,148$ см) [414];
5. P (Ho), масс-спектральный метод [419]; 6. P (N₂), масс-спектральный метод [419];
7. P (Ho) над HoN [26]; 8. P (N₂) над HoN [26]; 9. P (общ.) над HoN [26].

Браун и др. [405] исследовали состояние нитрида гольмия при нагревании его в вакууме. Показано, что нитриды редкоземельных металлов трудно получить свободными от примесей кислорода. Найдено, что с уменьшением в нитриде гольмия связанного азота увеличивается период кристаллической решетки (подробнее см. в сравнительной характеристике табл. 271). В другой работе Браун и др. [414] измерили общее давление пара над нитридом гольмия интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена с использованием вакуумных весов. Исследование испарения проводили в области 1753-2017 К из молибденовых ячеек с диаметрами эффузионных ячеек: $7,7 \cdot 10^{-2}$; $11,2 \cdot 10^{-2}$; $14,8 \cdot 10^{-2}$ см. Найдено, что препарат $\text{HoN}_{0,98}\text{O}_{0,01(\text{r})}$ при температурах до 2017 К испаряется конгруэнтно по реакции



В таблице 263 и на рис. 46 (прямые 1, 2, 3, 4) приведены экспериментальные результаты по давлению пара гольмия в виде уравнений при различных диаметрах эффузионных отверстий камер Кнудсена.

Таблица 263. Давление пара гольмия при диссоциации $\text{HoN}_{0,98(\text{r})}$ (P, атм) [414]

| Т, К | Диаметр эффузионного отверстия, см | $\lg P(\text{Ho}) = B + A/T$ | | ΔH_{298}° III закон, кДж/моль | ΔH_{298}° II закон, кДж/моль |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------|--|---|
| | | B | -A | | |
| 1875-1978 | 0,077 | 7,041 | 22986 | 650,1 | - |
| 1753-2017 | 0,112 | 6,895 | 22852 | 652,1 | - |
| 1789-1970 | 0,148 | 6,753 | 22727 | 651,7 | - |
| Равновесное давление 1700-2000 | - | 7,034 | 22861 | - | 677,2 |

Средняя величина энтальпии испарения $\text{HoN}_{0,98}$, полученная весовым методом с использованием III закона, составила $\Delta H_{298}^{\circ} = 651,66 \pm 20$ кДж/моль, а с использованием II закона: $\Delta H_{298}^{\circ} = 677,2 \pm 20$ кДж/моль.

Куликов [26] расчетным методом определил давления Ho и N_2 при диссоциации HoN , которые приведены в таблице 264 и на рис. 46 (прямые 7, 8, 9).

Таблица 264. Давление пара Ho и N_2 при диссоциации HoN (P, атм) [26]

| Параметры | Т, К | | |
|------------------------|--------------------------|------|------|
| | Диссоциация HoN | | |
| | 1773 | 2000 | 2500 |
| $-\lg P(\text{Ho})$ | 6,11 | 4,52 | 2,36 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 6,41 | 4,82 | 2,66 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 5,93 | 4,34 | 2,18 |

Параметры компонентов газовой фазы при диссоциации HoN при температурах 1743-3500 К приведены ниже [26]: $\lg P(\text{N}_2) = -21527/T + 5,95$; $\lg P(\text{Ho}) = -21527/T + 6,25$; $\lg P_{\text{общ.}} = -21527/T + 6,42$; $\lg a(\text{Ho}) = -8232/T + 1,77$.

Вольф и др. [1132, 1144] изучали структуру и магнитный момент соединения $\text{Ho}_3\text{N}@C_{80}$. Дан рисунок структуры этого соединения.

Зханг и др. [764] синтезировали и исследовали спектроскопические свойства смешанно-металлических нитридных кластер-фуллеренов на основе гольмия $\text{Ho}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x = 1, 2$).

Система эрбий-азот

В системе эрбий-азот в конденсированном состоянии существует нитрид $\text{ErN}_{(\text{r})}$ с температурой кипения 3422 К [24, 26, 58].

Испарение Er

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение эрбия в температурной области 1392-1690 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара эрбия в виде $\lg P(\text{Er}, \text{атм}) = -17324/T + 6,34$. Теплота сублимации эрбия, полученная с использованием II закона, составила $\Delta H_{s,T}^{\circ} = 331$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 342$ кДж/моль. Точка кипения

Er получилась равной $T_{\text{кнп.}} = 2783 \pm 20$ К. Точка плавления эрбия, по данным работы [1320], оценивается как $T_{\text{пл.}} = 1800 \pm 20$ К. По данным работы [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{s,t}^{\circ}(\text{Er}_{(r)}) = 269,6$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Er}_{(r)}) = 277,6$ кДж/моль. Результаты работы [1040] занижены. По данным работы [1321], $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Er}_{(r)}) = 316$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения эрбия в области температур 1400-1700 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -16917/T + 7,28$.

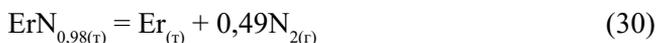
Диссоциация и испарение нитридов в системе эрбий-азот

Браун и др. [405, 414] изучали процесс испарения над твердым нитридом эрбия интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена при температурах 1851-1997 К и масс-спектрометрически. Испарение проводилось из молибденовых камер с диаметром отверстия истечения 0,112 см. Препарат ErN получали синтезом из элементов высокой чистоты. В таблице 265 приведены результаты опытов по испарению $\text{ErN}_{0,98}$.

Таблица 265. Испарение $\text{ErN}_{0,98}$ [25, 414]

| Диаметр эффуз. отверстия, см | Т, К | Время, мин | Потеря веса, мг | $P_{\text{общ.}} \cdot 10^6$, атм | ΔH_{298}° (III закон), кДж/моль | |
|------------------------------|------|------------|-----------------|------------------------------------|--|----------------|
| | | | | | неравновесное | равновесное |
| 0,112 | 1851 | 225 | 3,80 | 2,48 | 672 | 665 |
| | 1930 | 120 | 5,35 | 8,37 | 676 | 668 |
| | 1997 | 60 | 6,66 | 16,91 | 676 | 668 |
| Средняя | | | | | $674,2 \pm 20$ | $667,2 \pm 20$ |

Исследования образцов методами химического и рентгеновского анализа после опытов показали, что при потере исходной массы вещества до 53% химический состав нитрида эрбия и период его кристаллической решетки остались близкими к исходному, т.е. при нагревании в вакууме $\text{ErN}_{0,98(r)}$ испаряется конгруэнтно. Масс-спектрометрические исследования состава пара над $\text{ErN}_{0,98(r)}$ в газовой фазе зафиксировали ионы Er^+ и N_2^+ . А также показали, что имеет место процесс:



Найденная с использованием III закона, без учета степени отклонения измеренных парциальных давлений от равновесия, энтальпия равна $674,2 \pm 20$ кДж/моль (табл. 265). Для равновесного процесса эта величина составила $667,2 \pm 20$ кДж/моль (табл. 265). Для других величин в [414] получены $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Er}_{(r)}) = 316,9$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ErN}_{0,98(r)}) = -350,3 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ErN}_{(r)}) = -357,4 \pm 20$ кДж/моль. Нами [25] с помощью уравнения Герца-Кнудсена при использовании экспериментальных данных (табл. 265) работы [414] получено общее давление пара над нитридом эрбия. Результаты приведены в таблице 265 и на рис. 47 (прямая 1).

Куликов [26] методами расчета исследовал термодинамические константы системы Er-N и параметры газовой фазы над системой ErN-Er и при

диссоциации ErN, ряд которых приведен в таблице 266 и на рис. 47 (прямые 2, 3, 4).

Таблица 266. Состав и давление пара над системой Er-N P(атм) [26]

| Параметры | Т, К | | | | | |
|-----------------------|-------------------|------|------|-----------------|------|------|
| | Равновесие ErN-Er | | | Диссоциация ErN | | |
| | 1795 | 2000 | 2500 | 1795 | 2000 | 2500 |
| -lgP(N ₂) | 12,03 | 9,78 | 5,84 | 6,46 | 5,18 | 2,91 |
| -lgP(Er) | - | - | - | 6,16 | 4,87 | 2,61 |
| -lgP _{общ.} | 3,38 | 2,57 | 1,15 | 5,99 | 4,69 | 2,44 |

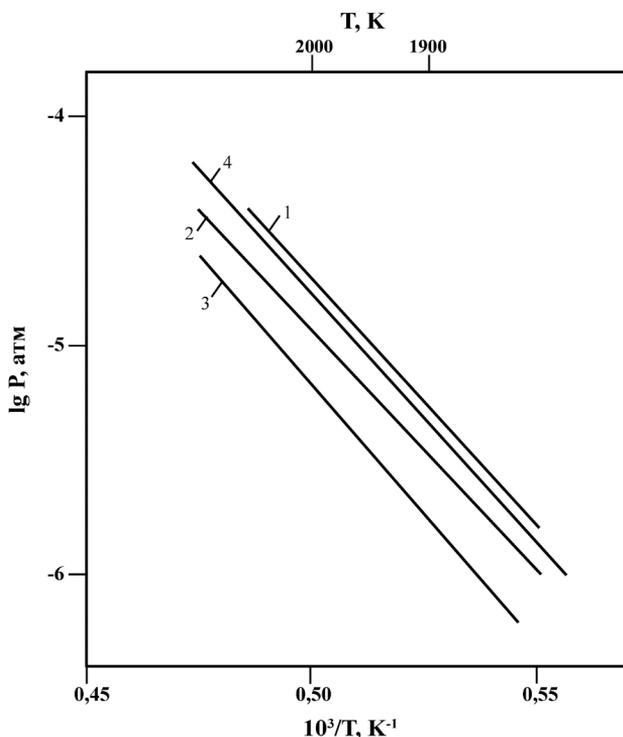


Рис. 47. Температурная зависимость общего давления пара над нитридом эрбия (ErN):

1. P (общ.) над ErN_{0,98} [25, 414]; 2. P (Er) над ErN [26];
3. P (N₂) над ErN [26]; 4. P (общ.) над ErN [26].

Показано, что диссоциация ErN носит конгруэнтный характер. Для параметров газовой фазы при диссоциации ErN для области 1795-3500 К даны уравнения: $\lg P(N_2) = -22602/T + 6,13$; $\lg P(Er) = -22602/T + 6,43$; $\lg P_{\text{общ.}} = -22602/T + 6,61$; $\lg a(Er) = -8420/T + 1,91$.

Макфарlane и др. [1151] с помощью флуоресцентной спектроскопии изучали эмиссионные свойства соединений ErSc₂N@C₈₀, Er₂ScN@C₈₀, Er₃N@C₈₀ при температурах 1,6 К, 77 К, 300 К.

Чунмей и др. [208] провели теоретическое изучение структурных и электронных свойств $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$. Определена наиболее устойчивая структура этого фуллерена, и детально обсуждены природа связывания, спиновая плотность, магнитный момент и другие свойства исследованной молекулярной системы.

Система тулий-азот

В системе тулий-азот в конденсированном состоянии существует нитрид $\text{TmN}_{(т)}$ с температурой кипения 2888 К [24, 26, 58].

Испарение Tm

С использованием результатов работ [1115, 1323, 1324] по энтальпиям и энтропиям сублимации тулия в работе [1324] выведено уравнение температурной зависимости давления пара тулия для области температур 800-1200 К в виде $\lg P(\text{Tm}, \text{атм}) = -12555/T + 6,29$. Теплота сублимации тулия составила $\Delta H_{s,т}^{\circ} = 240,1$ кДж/моль (II закон); $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 245,6$ кДж/моль (II закон); $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 247,0$ кДж/моль (III закон). Точка плавления оценивается в области 1770-1800 К, а кипения $T_{\text{кип.}} = 2005$ К [1115, 1320]. По данным [1319], $\Delta H_{v,298}^{\circ}(\text{Tm}_{(т)}) = 231,52$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения тулия в области температур 800-1200 К описывается уравнением $\lg W(\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}) = -12449/T + 7,48$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе тулий-азот

Куликов [26] расчетным методом получил параметры газовой фазы при диссоциации TmN , которые приведены в таблице 267 и на рис. 48 (прямые 1, 2, 3).

Таблица 267. Давление пара тулия и азота при диссоциации TmN $P(\text{атм})$ [26]

| Параметры | Т, К | | |
|------------------------|-----------------|------|------|
| | Диссоциация TmN | | |
| | 1818 | 2000 | 2200 |
| $-\lg P(\text{Tm})$ | 4,35 | 3,33 | 2,31 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 4,65 | 3,63 | 2,61 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 4,17 | 3,15 | 2,13 |

Для компонентов газовой фазы при диссоциации TmN для области 1818-3000 К получены уравнения: $\lg P(\text{N}_2) = -20478/T + 6,62$; $\lg P(\text{Tm}) = -20478/T + 6,92$; $\lg P_{\text{общ.}} = -20478/T + 7,09$; $\lg a(\text{Tm}) = -9528/T + 1,98$.

Краузе и др. [1141, 1142, 1145] изучили молекулярную структуру $\text{Tm}_3\text{N}@C_{78}$, $\text{Tm}_3\text{N}@C_{2n}$ ($39 \leq n \leq 43$) и $\text{Tm}_3\text{N}@C_{80}$ с помощью Раман колебательной спектроскопии и других методов. С помощью DFT рассчитали серию соединений $\text{M}_3\text{N}@C_{78}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) и относительную энергию для разных структур. Для симметрии C_{2v} и кластеров энергия (ΔE , кДж/моль) составила: с Sc (120); Y (7); Lu (22); La (-26).

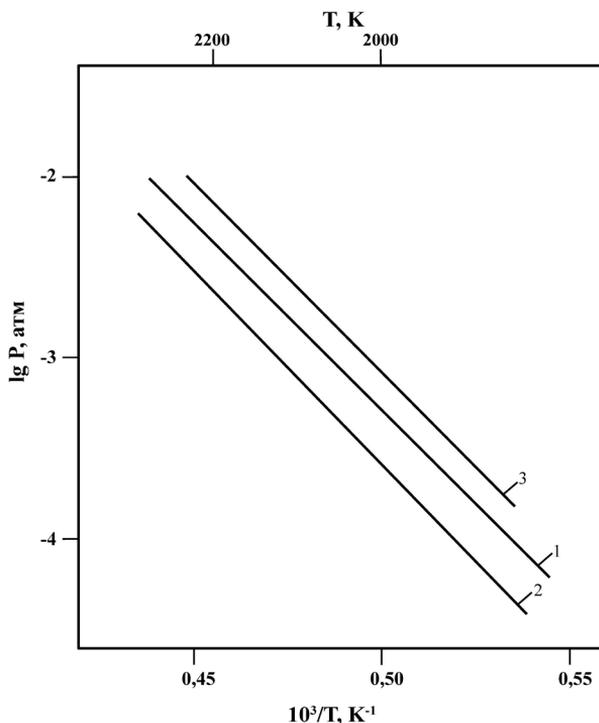


Рис. 48. Температурная зависимость давления пара тулия и азота при диссоциации нитрида тулия (TmN):

1. P (Tm) над TmN [26]; 2. P (N₂) над TmN [26]; 3. P (общ.) над TmN [26].

Зуо и др. [892] получен Tm₃N@O₂(35)-C₈₈ методом испарения графитных стержней, легированных оксидом Tm₂O₃, порошка графита и нитрида железа в фуллереновом генераторе дугового разряда и выделен жидкостной хроматографией высокого давления. Даны рисунки структур полученного соединения. Найдены размеры клетки и положение Tm₃N внутри нее.

Система иттербий-азот

В системе иттербий-азот в конденсированном состоянии существует нитрид YbN_(т) с температурой кипения 2718 К [24, 26, 58].

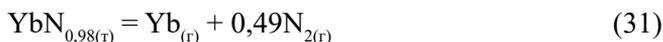
Испарение Yb

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение иттербия в температурной области 623-931 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара иттербия в виде lgP(Yb, атм) = -7696/T + 5,42. Теплота сублимации Yb, полученная с использованием II закона, составила ΔH^o_{s,т} = 147,2 кДж/моль или ΔH^o_{s,298} = 151,4 кДж/моль. Средняя теплота сублимации Yb, полученная с использованием III закона, составила ΔH^o_{s,298} = 151,9 кДж/моль. Точка кипения Yb получилась

равной $T_{\text{кип.}} = 1466 \pm 5$ К. Точка плавления иттербия, по данным работы [1320], равна $T_{\text{пл.}} = 1097$ К. Температурная зависимость скорости испарения иттербия в области температур 600-950 К описывается уравнением $\lg W(\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}) = -7538/T + 6,52$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе иттербий-азот

Браун и др. [405, 414] процесс испарения иттербия исследовали методом Кнудсена в области температур 1506-1594 К из молибденовых камер с диаметром эффузионного отверстия 0,077 см. Состав пара над нитридом исследовался масс-спектрометрически. Показано, что $\text{YbN}_{0,98}\text{O}_{0,01}$ испаряется конгруэнтно по реакции



В таблице 268 приведены экспериментальные результаты работы [414] по испарению $\text{YbN}_{0,98}$. Нами с помощью уравнения 7 (глава 1) с использованием данных таблицы 268 получено общее давление пара над $\text{YbN}_{0,98(\text{r})}$, которое приведено в таблице 268 и на рис. 49 (прямая 1).

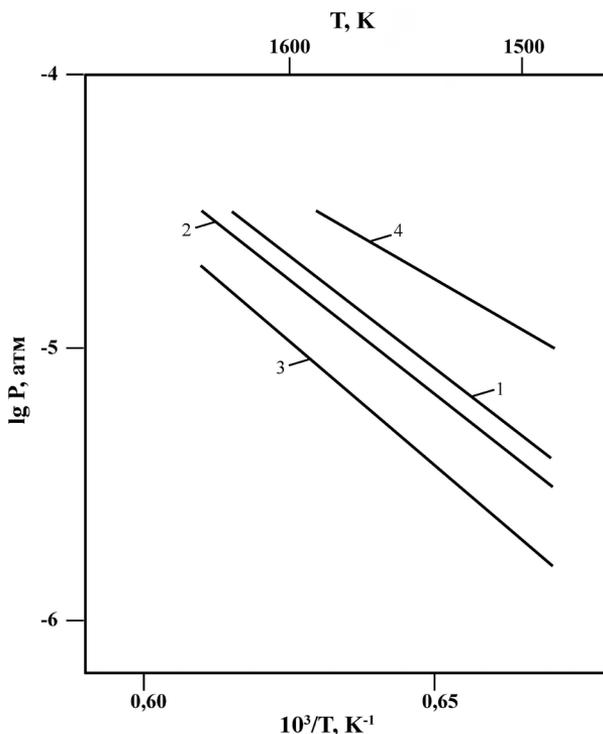


Рис. 49. Температурная зависимость общего давления пара над нитридом иттербия (YbN):
1. P (общ.) над $\text{YbN}_{0,98}$ [25]; 2. P (Yb) над YbN [26];
3. P (N_2) над YbN [26]; 4. P (общ.) над YbN [26].

Таблица 268. Испарение $\text{YbN}_{0,98(\text{т})}$ [25, 414]

| Диаметр эффуз. отверстия, см | Т, К | Время испарения, мин | Потеря веса, мг | $P_{\text{общ.}}, \text{атм} \cdot 10^6$ | ΔH_{298}° (Ш закон), кДж/моль (средняя) | |
|------------------------------|------|----------------------|-----------------|--|--|-------------|
| | | | | | неравновесное | равновесное |
| 0,077 | 1506 | 164 | 2,85 | 4,81 | 508,7 | 505,8 |
| | 1534 | 118 | 3,65 | 5,06 | | |
| | 1594 | 108 | 8,30 | 21,9 | | |

Для равновесного процесса реакции 31 энтальпия составила $505,8 \pm 20$ кДж/моль. Для других величин в [414] даны: $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Yb}_{(\text{т})}) = 151,7 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{YbN}_{0,98(\text{т})}) = -358 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{YbN}_{(\text{т})}) = -365 \pm 20$ кДж/моль.

Куликов [26] расчетным методом получил параметры газовой фазы при диссоциации нитрида иттербия, которые приведены в таблице 269 и на рис. 49 (прямые 2, 3, 4).

Таблица 269. Давление пара иттербия и азота при диссоциации YbN (P, атм) [26]

| Состав, давление пара | Т, К | | |
|------------------------|--------------------------|------|------|
| | Диссоциация YbN | | |
| | 1467 | 1700 | 2000 |
| $-\lg P(\text{Yb})$ | 5,69 | 4,05 | 2,49 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 5,99 | 4,35 | 2,79 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 5,52 | 3,87 | 2,32 |
| $-\lg a(\text{Yb})$ | 5,69 | 4,69 | 3,75 |

Для компонентов газовой фазы при диссоциации YbN даны уравнения в области температур 1097-2800 К: $\lg P(\text{N}_2) = -17578/T + 5,99$; $\lg P(\text{Yb}) = -17578/T + 6,29$; $\lg P_{\text{общ.}} = -17578/T + 6,47$; $\lg a(\text{Yb}) = -10712/T + 1,61$.

Имамура и др. [392] получали нитрид иттербия (YbN) терморазложением при температуре 773 К $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$.

Система лютеций-азот

Диаграмма состояния Lu-N не построена [62]. В системе лютеций-азот в конденсированном состоянии существует нитрид $\text{LuN}_{(\text{т})}$ [24, 26, 58, 62].

Амери и др. [1222] методами расчета исследовали структурные, упругие, термодинамические и электронные свойства нитрида лютеция (LuN). Исследования проводились при различных давлениях (до $5 \cdot 10^5$ атм) и температурах в диапазоне 0-1600 К.

Испарение Lu

Хаберманн и др. [1115] методом Кнудсена исследовали испарение лютеция в температурной области 1651-1932 К. Получено уравнение температурной зависимости давления пара лютеция в виде $\lg P(\text{Lu}, \text{атм}) = -21719/T + 6,37$. Теплота сублимации Lu составила $\Delta H_{s,\text{T}}^{\circ} = 415,5$ кДж/моль

(II закон) или $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 427,2$ кДж/моль (II закон) и $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 427,02$ кДж/моль (III закон). Точка кипения Lu получилась равной $T_{\text{кип.}} = 3588 \pm 5$ К. Точка плавления лютеция, по данным работы [1320], оценивается как $T_{\text{пл.}} = 1970 \pm 50$ К. По данным работы [1040], полученным масс-спектрометрическим методом, $\Delta H_{s,t}^{\circ}(\text{Lu}_{(t)}) = 387,1$ кДж/моль или $\Delta H_{s,298}^{\circ}(\text{Lu}_{(t)}) = 395,8$ кДж/моль. Температурная зависимость скорости испарения лютеция в области температур 1650-1930 К описывается уравнением $\lg W(\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}) = -21361/T + 7,31$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе лютеций-азот

Куликов [26] расчетным методом получил параметры газовой фазы для системы LuN-Lu и при диссоциации нитрида лютеция (LuN), которые приведены в таблице 270 и на рис. 50 (прямые 1, 2, 3).

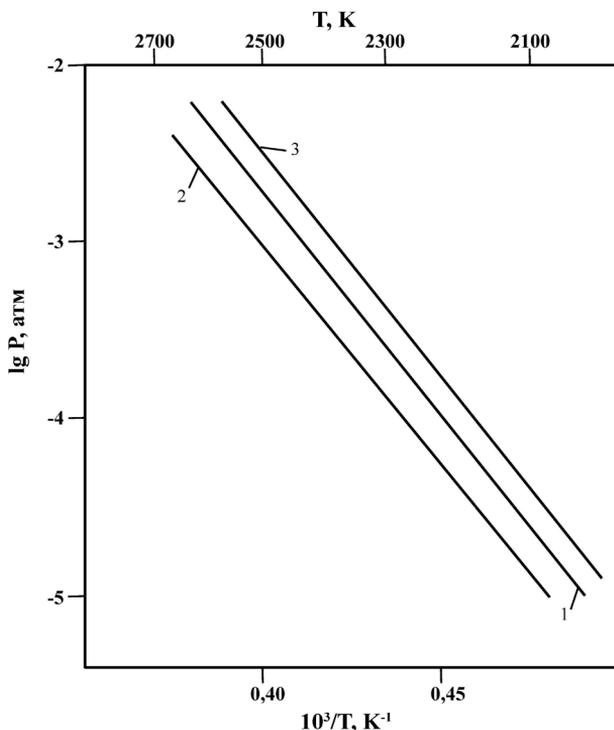


Рис. 50. Температурная зависимость давления пара лютеция и азота при диссоциации нитрида лютеция (LuN):

1. P (Lu) над LuN [26]; 2. P (N₂) над LuN [26]; 3. P (общ.) над LuN [26].

Для давлений газовой фазы при диссоциации LuN даны следующие уравнения в области температур 1936-2730 К: $\lg P(\text{N}_2) = -24787/T + 6,92$; $\lg P(\text{Lu}) = -24787/T + 7,22$; $\lg P_{\text{общ.}} = -24787/T + 7,39$; $\lg a(\text{Lu}) = -4977/T + 1,82$.

Таблица 270. Параметры газовой фазы системы Lu-N [26]

| Параметры | Т, К | | | | |
|---------------------------|-------------------|-------|-------|-----------------|------|
| | Равновесие LuN-Lu | | | Диссоциация LuN | |
| | 1936 | 2500 | 2730 | 1936 | 2500 |
| $-\lg P(\text{Lu})$ | - | - | - | 5,84 | 2,69 |
| $-\lg P(\text{N}_2)$ | 7,38 | 3,33 | 2,16 | 5,89 | 2,99 |
| $-\lg P_{\text{общ.}}$ | 4,84 | 2,47 | 1,69 | 5,41 | 2,52 |
| Объемный состав, % | | | | | |
| Lu | 99,71 | 86,40 | 66,67 | - | - |
| N_2 | 0,29 | 13,60 | 33,33 | - | - |

Иеззи и др. [512] и Стивенсон и др. [1125] синтезировали разными методами эндоэдральное соединение $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$. Изучены его масс-спектры, спектры поглощения в УФ- и видимой областях. Синтезированы и смешанные соединения $\text{Lu}_3\text{GdN}@C_{80}$, $\text{Lu}_2\text{Ho}@C_{80}$ и $\text{LuHo}_2\text{N}@C_{80}$. Показано, что углеродный каркас обладает симметрией, а электронное строение и распределение зарядов в соединении следующее: $([\text{Lu}_3\text{N}]^{+6}@[\text{C}_{80}]^{-6})$. Даны рисунки полученных структур.

Янг и др. [1149] рядом методов, в том числе масс-спектральным, изучали электронные абсорбционные свойства сложных соединений смесей РЗМ: $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{LuY}_2\text{N}@C_{80}$, $\text{Lu}_2\text{YN}@C_{80}$, $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{Lu}_2\text{ScN}@C_{80}$, $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$. В другой работе Янг и др. [206] методами спектроскопии исследовали электронные и колебательные свойства изомеров $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x = 1-2$). Результаты сравниваются с данными аналогичных исследований родственных соединений $\text{M}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($\text{M} = \text{Er}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Nd}$). Даны рисунки исследованных структур.

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов скандия, иттрия, лантана и лантаноидов

На рис. 51 по данным работы [26] приведены температурные зависимости общего давления пара нитридов лантаноидов. Какой-либо закономерности в этой зависимости нет. Однако для области температур 1600-2600 К давление пара нитридов лантаноидов находится в пределах давления пара от 10^{-6} до 10^{-2} атм.

Гаум-Махн [531] один из первых провел обзор структур и свойств ряда нитридов лантаноидов, как ScN , LaN , CeN , PrN , NdN , GdN .

Буш и др. [407] рассмотрели способы синтеза нитридов РЗМ.

Попов и др. [398] методами квантовой химии и спектроскопии исследовали 2927 изомеров фуллерена C_{78} , а также ряда изомеров эндоэдрических комплексов $\text{M}_3\text{N}@C_{78}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}, \text{Tm}, \text{Dy}$). Найдено, что порядок стабильности этих изомеров зависит от размера комплекса M_3N ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}, \text{Tm}, \text{Dy}$). Проведен детальный анализ ИК и КР-спектров.

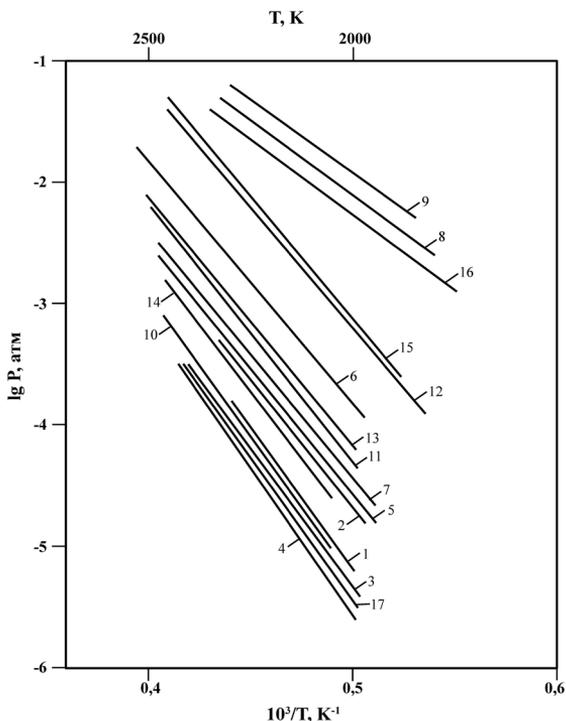


Рис. 51. Сравнительные результаты по общему давлению пара над нитридами РЗМ [26]:
 1. P (общ.) над ScN; 2. P (общ.) над YN; 3. P (общ.) над LaN; 4. P (общ.) над CeN;
 5. P (общ.) над PrN; 6. P (общ.) над NdN; 7. P (общ.) над PmN; 8. P (общ.) над SmN;
 9. P (общ.) над EuN; 10. P (общ.) над GdN; 11. P (общ.) над TbN; 12. P (общ.) над DyN;
 13. P (общ.) над HoN; 14. P (общ.) над ErN; 15. P (общ.) над TmN; 16. P (общ.) над YbN;
 17. P (общ.) над LuN.

Браун и др. [405] исследовали изменение состава окисленных нитридов лантаноидов и их поведение при испарении при температурах 1600-2100 К. Результаты начальных и конечных составов приведены в таблице 271.

Таблица 271. Испарение нитридов лантаноидов [405]

| Элемент (М) | Начальный состав MN_xO_y | | Т, К испарения | Время, мин | Продукты после испарения MN_xO_y | |
|-------------|----------------------------|------|----------------|------------|------------------------------------|------|
| | х | у | | | х | у |
| La | 0,98 | 0,01 | 1870 | 60 | 0,89 | 0,02 |
| Ce | 0,98 | 0,02 | 1870 | 30 | 0,85 | 0,03 |
| Pr | 0,98 | 0,01 | 1870 | 60 | 0,92 | 0,02 |
| Sm | 0,97 | 0,02 | 1570 | 60 | 0,98 | 0,02 |
| Gd | 0,96 | 0,02 | 1870 | 60 | 0,94 | 0,02 |
| Tb | 0,97 | 0,02 | 1870 | 60 | 0,92 | 0,02 |
| Ho | 0,98 | 0,01 | 1870 | 60 | 0,98 | 0,01 |
| Ho | 0,98 | 0,01 | 2000 | 120 | 0,98 | 0,01 |
| Er | 0,98 | 0,00 | 2070 | 120 | 0,98 | 0,00 |
| Yb | 0,98 | 0,01 | 1570 | 60 | 0,99 | 0,01 |

Виллсон и др. [840] сняли инфракрасные матричные спектры мононитридов лантаноидов (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). Даны их сравнительные характеристики.

Гордиенко [722], используя сравнительный способ оценки и обработку литературных данных, получил энтальпии атомизации ряда нитридов РЗМ, которые приведены в таблице 272.

Таблица 272. Энтальпии атомизации нитридов РЗМ (кДж/моль) [722]

| Соединение | $\Delta H^{\circ}_{\text{ат нит}}$ | $\Delta H^{\circ}_{\text{ат расч}}$ | Ошибка, % |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| ScN _{0.84} | 1108,00 | 1041,15 | 6,42 |
| ScN | 1136,79 | 1172,63 | -3,06 |
| YN | 1194,53 | 1213,34 | -1,55 |
| LaN _{0.7} | 1011,27 | 974,59 | 3,76 |
| LaN | 1205,41 | 1221,00 | -1,28 |
| CeN | 1266,07 | 1254,44 | 0,93 |
| PrN | 1150,97 | 1167,16 | -1,39 |
| NdN | 1105,83 | 1125,32 | -1,73 |
| PmN | 1123,82 | 1128,04 | -0,37 |
| SmN _{0.8} | 1024,24 | 878,57 | 3,63 |
| SmN _{0.98} | 993,86 | 996,82 | -0,30 |
| SmN | 1010,02 | 1013,25 | -0,32 |

Кордис и Гингерич [1136] приводят результаты по испарению некоторых нитридов РЗМ, которые приведены в таблицах 273 и 274.

Таблица 273. Экспериментальные результаты по испарению некоторых нитридов РЗМ [1136]

| Me | ΔH°_{298} (кДж/моль) | | ΔS°_{298} (э.е) | |
|---|-------------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| | II закон | III закон | II закон | III закон |
| $MeN_{(r)} = Me_{(r)} + 1/2N_{2(r)}$ (32) | | | | |
| Eu | 385 | 370 | 50.1 | 47.2 |
| Gd | 719 | 704 | 51.9 | 50.0 |
| Ho | 644 | 640 | 51.6 | 50.6 |
| $MeN_{0.98(r)} = Me_{(r)} + 1/2N_{2(r)}$ (33) | | | | |
| Ho | 677 | 652 | 53.1 | 50.1 |
| Sm | | 523 | | |
| Er | | 667 | | |
| Yb | | 506 | | |

Таблица 274. Термодинамические характеристики нитридов РЗМ (ΔH_{298}° , кДж/моль) [26, 1136]

| Me | $\Delta H_{\text{ит}}^{\circ}$ (MeN) | $\Delta H_{\text{в}}^{\circ}$ (MeN) | $-\Delta H_{\text{р}}^{\circ}$ (MeN) | $T_{\text{кин}}$, К |
|----|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Sc | 1168 | 695 | 318 | 2982 |
| Y | 1196 | 723 | 299 | 3310 |
| La | 1204 | 732 | 301 | 2479 |
| Ce | 1221 | 749 | 327 | 3438 |
| Pr | 1118 | 646 | 291 | 3386 |
| Nd | 1099 | 627 | 299 | 3144 |
| Pm | 1060 | 588 | 320 | 3190 |
| Sm | 986 | 523 | 323 | 2645 |
| Eu | 842 | 370 | 194 | 2128 |
| Gd | 1176 | 704 | 307 | 3650 |
| Tb | 1160 | 687 | 299 | 3184 |
| Dy | 1092 | 620 | 329 | 2946 |
| Ho | 1113 | 640 | 340 | 3353 |
| Er | 1130 | 667 | 357 | 3422 |
| Tm | 1061 | 589 | 357 | 2888 |
| Yb | 969 | 506 | 361 | 2718 |
| Lu | 1191 | 719 | 291 | 3254 |

Олмстед и др. [1285] провели сравнение кристаллических структур в триметаллических нитридах лантаноидов внутри фуллереновой клетки для $M_3N@In-C_{80}$ ($M = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc$). Наблюдалось постепенное усиление степени искажения по мере увеличения размеров ионов металла.

Глава 17. Давление и состав пара над нитридами актиноидов

Система актиний-азот

Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе Ас-N. Расчетными методами для энтальпии образования АсN получено $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{AcN}_{(г)}) = -256,8 \text{ кДж/моль}$ [454].

Система торий-азот

В системе торий-азот в конденсированном состоянии найдены нитриды $\text{ThN}_{(г)}$, $\text{Th}_3\text{N}_{4(г)}$, $\text{Th}_2\text{N}_{3(г)}$ [1374, 1375, 1377, 1378]. Температура плавления $\text{ThN}_{(г)}$ составляет, по данным [26], 2903 К, по данным [21] – 3103 К. Нитрид $\text{Th}_2\text{N}_{3(г)}$ термически нестабилен и разлагается при низких температурах [26].

Модак и др. [1197, 1199, 1217] методами расчета при высоких давлениях от 10^6 атм до $2 \cdot 10^6$ атм изучили роль 5f-электронов в структурной устойчивости моонитринов тория, урана, протактиния и их смесей составов ThN , PaN , UN , $\text{Th}_{0,5}\text{Pa}_{0,5}\text{N}$, $\text{Th}_{0,25}\text{Pa}_{0,75}\text{N}$, $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{N}$, $\text{Pa}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{N}$.

Испарение Th

Пар над $\text{Th}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{Th}_{(г)}$. Давление пара тория при комнатной температуре (298 К) составляет $5,66 \cdot 10^{-99}$ атм; в точке плавления (2023 К) давление равно $2,1 \cdot 10^{-9}$ атм, а 1 атм достигается при 4880 К. Заметно торий начинает испаряться при температуре 2600 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 2600 | 2700 | 2800 | 2900 | 3000 | 3100 | 3200 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $P(\text{Th}) \cdot 10^4$, атм | 0,042 | 0,122 | 0,479 | 0,665 | 1,45 | 3,04 | 6,06 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Th}_{(г)}) = 601,59 \text{ кДж/моль}$ [27].

Акерманн и др. [1172] дают уравнение температурной зависимости давления пара $\text{Th}_{(г)}$ над $\text{Th}_{(ж)}$ в виде $\lg P(\text{Th}, \text{атм}) = -30490/T + 6,39$. Скорость испарения тория (W) при комнатной температуре составляет $221,455 \cdot 10^{-99}$, в точке плавления (2023 К) становится равной $31,535 \cdot 10^{-9}$, а в точке кипения (4880 К) достигает $9,669 \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$ [63]. Температурная зависимость скорости испарения тория в области температур 2600-3200 К описывается уравнением $\lg W = -29314/T + 7,02$.

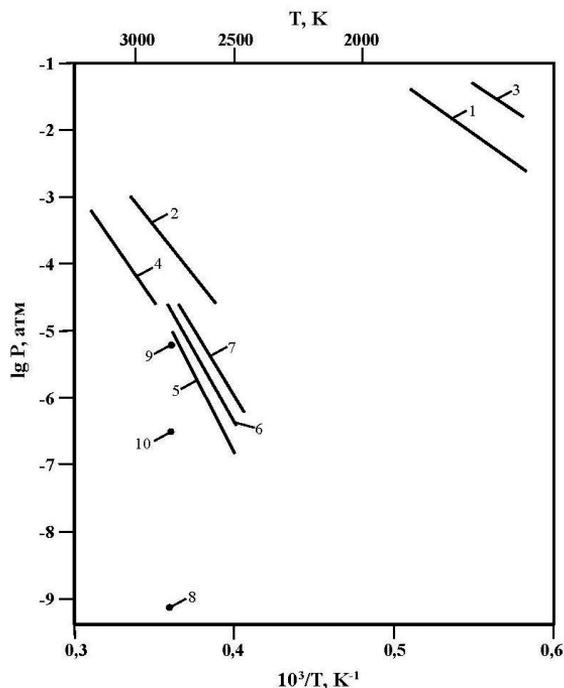


Рис. 52. Температурная зависимость давления пара над системой (Th-N):

1. P (N₂) над (ThN-Th₃N₄) [426]; 2. P (N₂) над (ThN) [425]; 3. P (N₂) над (ThN-Th₃N₄) [26];
4. P (N₂) над (ThN-Th) [26]; 5. P (N₂) над ThN [26]; 6. P (Th) над ThN [26];
7. P (общ.) над ThN [26]; 8. P (ThN) над (ThP_(т)-BN_(т)) [290]; 9. P (Th) над (ThP-BN) [290];
10. P (N₂) над (ThP-BN) [290].

Испарение и диссоциация нитридов в системе торий-азот

Олсон и др. [425] измерили давление азота при разложении ThN_(т) по реакции (1)



в температурной области 2689-3063 К. Применялся метод измерения температуры плавления при различных давлениях азота. Температура конгруэнтного плавления ThN составляла 3063 ± 30 К при давлении азота около 1 атм. В работе использовали две партии препаратов: первая содержала 0,04 масс.% кислорода, и ее получали синтезом из элементов высокой чистоты, вторую, которая содержала 0,6 масс.% кислорода, получали горячим прессованием гидрида тория в атмосфере азота. Процесс измерения давления азота при диссоциации ThN проводили следующим образом: нитрид тория массой 5 мг помещали на вольфрамовую ленту (нагреваемую электрическим методом) и дегазировали в вакууме при 800 К. Затем вакуумная печь наполнялась спектрально чистым азотом при заданном давлении. В последующем температуру вольфрамовой ленты резко повышали, при непрерывно измеряемой температуре образца определяли температуру

плавления ThN. Полученные результаты даны на рис. 52 (прямая 2) и в виде уравнения $\lg P(N_2, \text{атм}) = -33224/T + 8,59$. Найдено, что увеличение содержания в твердой фазе кислорода в нитриде тория существенно повышает давление диссоциации ThN (табл. 275).

Таблица 275. Давление азота над ThN при различных содержаниях кислорода в образцах [425]

| Т, К | 2857 | 2941 |
|---------------------------|-----------|-----------|
| $P(N_2)$ (атм) 0,4 масс.% | 10^{-2} | 10^{-1} |
| $P(N_2)$ (атм) 0,6 масс.% | 10^{-1} | 1 |

Аронсон и др. [426] измерили давление диссоциации нитридов тория над двухфазной системой ThN-Th₃N_{4(r)} в области температур 1720-2080 К манометрическим методом. Испарение производили из вольфрамовых тиглей. Результаты по давлению азота даны графически, из которых нами взяты конкретные цифры (см. табл. 276 и рис. 52, прямая 1).

Таблица 276. Давление азота над системой ThN-Th₃N₄ (P, атм) [426]

| Т, К | 1724 | 1786 | 1852 | 1923 | 2000 | 2080 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $P(N_2) \cdot 10^2$, атм | 0,79 | 1,71 | 3,68 | 6,97 | 14,5 | 28,9 |

Энтальпия и энтропия для реакции (2)



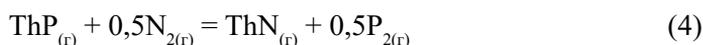
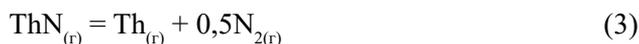
из данных по давлению азота (табл. 276) по II закону получились -304 ± 10 кДж/моль и 137 э.е. соответственно.

Гингерич [290] с целью получения термодинамических характеристик молекулы ThN_(r) исследовал продукты взаимодействия ThP_(r) и BN_(r). Использовался метод высокотемпературной масс-спектрометрии с применением эффузионных камер из вольфрама с площадью отверстия истечения $4,92 \cdot 10^{-3}$ см². В парах при температурах 2702-2745 К найдены ионы ThN⁺, P⁺, Th⁺, B⁺, P₂⁺, ThO⁺, ThP⁺, ThO₂⁺ с соответствующими давлениями пара для ThN_(r), Th_(r), N_{2(r)}, которые приведены в таблице 277 и на рис. 52 (точки 8, 9, 10).

Таблица 277. Парциальные давления пара над системой ThP_(r) + BN_(r) (P, атм) [290]

| Серия экспериментов | Т, К | $P(\text{ThN}) \cdot 10^{10}$ | $P(\text{Th}) \cdot 10^6$ | $P(N_2) \cdot 10^8$ | $P(P_2) \cdot 10^7$ | $P(\text{ThP}) \cdot 10^8$ |
|---------------------|------|-------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| I | 2745 | 9,40 | 7,16 | 26,40 | 50,80 | 3,34 |
| II | 2702 | 7,60 | 8,05 | 7,69 | 4,84 | 1,09 |

Для получения энергии диссоциации ThN_(r) изучались реакции 3 и 4

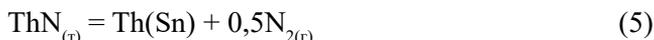


Получена энтальпия реакции (3) с использованием давлений пара (табл. 277) из двух серий экспериментов равная в среднем $\Delta H_{r,298}(3) = 96,77$ кДж/моль, для реакции 4 – $\Delta H_{r,298}(4) = 29,47$ кДж/моль. Это позволило определить энергию диссоциации молекулы $\text{ThN}_{(r)}$ равную $D_{298}^{\circ}(\text{ThN}) = 576,8$ кДж/моль. Энтальпия сублимации молекул $\text{ThN}_{(r)}$ по реакции



оценена как $\Delta H_{s,298}(\text{ThN}_{(r)}) = 850 \pm 40$ кДж/моль.

Сливинский и др. [603] изучали термодинамические свойства в жидких сплавах системы Th-U-Sn методом Сиверта при температурах 1760-1830 К. Определены константы равновесия реакции



Куликов [26] расчетными методами получил параметры газовой фазы при равновесии для системы Th-N, которые приведены в таблице 278 и на рис. 52 (прямые 3, 4, 5, 6, 7).

Таблица 278. Давление парогазовых компонентов над системой Th-N (P, атм) [26]

| Давление | T, K | | | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|-------|--------|------|-----------------|------|
| | Th ₃ N ₄ -ThN | | ThN-Th | | Диссоциация ThN | |
| | 1650 | 2023 | 2800 | 3063 | 2500 | 2800 |
| -lgP(Th) | 18,55 | 13,96 | 4,55 | 3,65 | 5,99 | 4,55 |
| -lgP(N ₂) | 1,95 | -0,20 | 4,85 | 3,60 | 6,29 | 4,85 |
| -lgP _{общ.} | - | - | 4,38 | 3,32 | 5,82 | 4,38 |

Температурные зависимости (для области 2023-2800 К) давления пара при диссоциации ThN даны в виде уравнений $\lg P(\text{N}_2) = -33637/T + 7,16$; $\lg P(\text{Th}) = -33637/T + 7,46$; $\lg P(\text{ThN}) = -45024/T + 8,46$; $\lg P_{\text{общ.}} = -33637/T + 7,64$; $\lg a(\text{Th}) = -3572/T + 1,28$.

Паркин и др. [638] предложили методы синтеза нитридов тория, основанные на реакциях обмена между хлоридами тория и нитридами лития.

Гаглиарди и др. [824] методами расчета показали, что соединения с формулой N_5ThN_7 были локально стабильны. Однако эти соединения термодинамически менее стабильны, чем молекула ScN_7 . Даны рисунки структуры молекулы N_5ThN_7 .

Седмидубский и др. [454] расчетными методами получили энтальпию образования ThN равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ThN}_{(r)}) = -347,9$ кДж/моль.

Из рассмотренного выше следует, что имеются единственные экспериментальные результаты работ [425, 426] по давлению пара азота над системами ThN и ThN-Th₃N₄.

Ле и др. [1378] спектроскопическими методами изучали нитрид тория в газовой фазе.

Система протактиний-азот

Нам неизвестны работы по диаграмме состояния системы Pa-N.

Испарение Pa

Нам не известны работы по испарению протактиния.

Испарение и диссоциация нитридов в системе протактиний-азот

Седмидубский и др. [454] расчетными методами получили энтальпию образования PaN равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{PaN}_{(т)}) = -365,3$ кДж/моль.

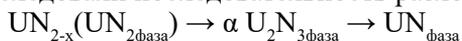
Модак и др. [1199] методами расчета при высоких давлениях изучили структуру, колебательные, пластические свойства нитрида протактиния (PaN).

Система уран-азот

В системе уран-азот [26, 58, 1341, 1342, 1390, 1391, 1397, 1417] в конденсированном состоянии существуют нитриды UN , U_2N_3 , UN_2 . Температура плавления UN равна 3153 К [26, 1181, 1342].

Бихан и др. [1201] при комнатной температуре и высоких давлениях до $5,4 \cdot 10^5$ атм изучали с помощью рентгена искаженные кристаллические решетки нитридов урана (UN).

Ванг и др. [1218] в высоком вакууме в области температур 623-1173 К исследовали последовательность разложения нитридов урана по схеме



Подтверждено, что давление азота при диссоциации в двухфазной области $\text{UN} + \text{U}_2\text{N}_3$ описывается уравнением $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -11735/T + 7,021$ и согласуется с результатами работы [1176].

Соод и др. [1400] рассчитали стабильные фазы системы U-Pu-N в равновесии с углеродом и другими оксидами урана и плутония.

Испарение U

Пар над $\text{U}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{U}_{(г)}$. Давление пара урана при комнатной температуре (298 К) составляет $1,2 \cdot 10^{-86}$ атм; в точке плавления (1408 К) давление равно $3,82 \cdot 10^{-13}$ атм, а 1 атм достигается при 4465 К. Заметно уран начинает испаряться при температурах выше 2300 К. Его давление, теплота испарения и скорость испарения приведены ниже.

| Т, К | 2300 | 2400 | 2500 | 2600 | 2700 | 2800 | 2900 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $P(\text{U}) \cdot 10^4, \text{ атм}$ | 0,042 | 0,121 | 0,325 | 0,802 | 1,85 | 4,04 | 8,35 |

Примечание: $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{U}_{(г)}) = 543,3$ кДж/моль [27].

Акерманн и др. [1403] сочетанием методов Кнудсена и масс-спектрометрии в области 1800-2400 К исследовали испарение жидкого урана. Получена температурная зависимость давления пара в виде уравнения $\lg P(\text{U}, \text{ атм}) = -25230/T + 5,71$. Энтальпия испарения урана составила $\Delta H_{v,298}^{\circ} = 528$ кДж/моль. Скорость испарения урана (W) при комнатной температуре составляет $47,554 \cdot 10^{-86}$, в точке плавления (1408 К) становится равной $69,642 \cdot 10^{-13}$, а в точке кипения (4465 К) достигает $10,238$ г/(см²·с)

[63]. Температурная зависимость скорости испарения урана в области температур 2300-2900 К описывается уравнением $\lg W = -25013/T + 6,65$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе уран-азот

Имеется множество работ по исследованию диссоциации и испарения нитридов урана (UN , UN_x $x = 1,5-1,75$), которые будут рассмотрены ниже.

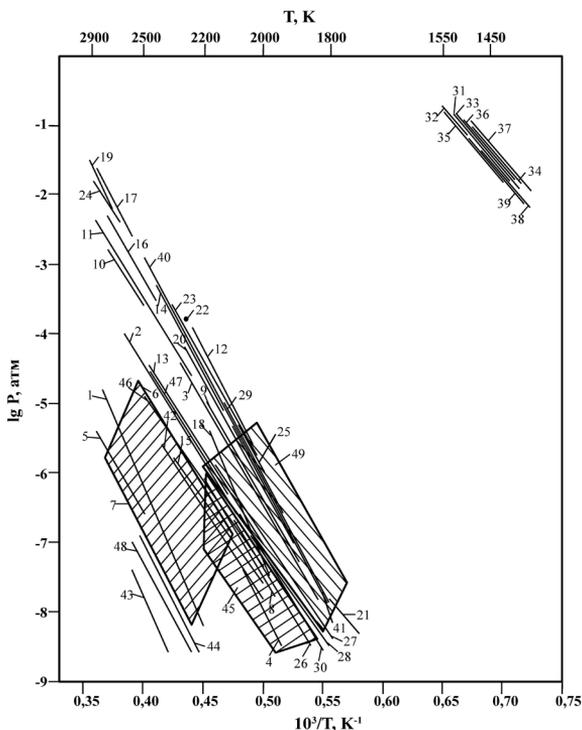


Рис. 53. Температурная зависимость давления пара над системой (U-N), P (атм):
 1. P (U) над (U-N) [417]; 2. P (U) над (U-N) [417]; 3. P (U) над (U-N) [435];
 4. P (U) над (U-N) [437]; 5. P (U) над (U-N) [437]; 6. P (U) над (U-N) [437];
 7. P (U) над (U-N), заштрихованная область [437]; 8. P (U) над (U-N) [422, 1173];
 9. P (N₂) над (U-N) [422, 1173]; 10. P (N₂) над (U-N) [424]; 11. P (N₂) над (U-N) [428];
 12. P (N₂) над (U-N) [423]; 13. P (U) над (U-N) [1174]; 14. P (N₂) над (U-N) [1174];
 15. P (U) над (U-N) [423]; 16. P (N₂) над (U-N) [430]; 17. P (N₂) над (U-N) [429];
 18. P (N₂) над (U-N) [429]; 19. P (N₂) над (U-N) [432]; 20. P (N₂) над (U-N) [434];
 21. P (N₂) над (U-N) [433]; 22. P (N₂) над (U-N) [438]; 23. P (N₂) над (U-N) [26];
 24. P (N₂) над (U-N) [602]; 25. P (N₂) над (U-N) [1184]; 26. P (U) над (U-N) [1184];
 27. P⁰(U) над U [1189]; 28. P (U) над (U-N) [1200]; 29. P (N₂) над (U-N), расчет [1194];
 30. P (U) над (U-N) [1194]; 31. P (N₂) над (U-N) [525, 1183]; 32. P (N₂) над (U-N) [428];
 33. P (N₂) над (U-N) [440]; 34. P (N₂) над (U-N) [445, 1174]; 35. P (N₂) над (U-N) [442];
 36. P (N₂) над (U-N) [441]; 37. P (N₂) над (U-N) [694, 695]; 38. P (N₂) над (U-N) [439];
 39. P (N₂) над (U-N) [437]; 40. P (N₂) над (U-N) [1340]; 41. P (N₂) над UN_(т) [1195];
 42. P (U) над UN_(т) [1337]; 43. P (UN) над UN_(т) [1337]; 44. P (UN) над UN_(т) (оценка) [1388];
 45. P (U) над UN_x (x = 0,996-0,985), заштрихованная область [1389];
 46. P (U) над UN_(т) [1340]; 47. P (U) над UN_(т) [26]; 48. P (UN) над (UN-U) [26];
 49. P (N₂) над UN_x (x = 0,996-0,985), заштрихованная область [1389].

Диссоциация UN

Воззелла и др. [431, 434] методами Кнудсена и Лангмюра в интервале температур 1910-2265 К исследовали давление диссоциации $UN_{(г)}$. Показано (методом Лангмюра), что нитрид диссоциирует по реакции (7). Результаты измерения $[P(N_2), \text{атм}]$, выполненного методом Кнудсена, описываются зависимостью (рис. 53, прямая 20) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -28740/T + 8,28$. Найденная по II закону термодинамики энтальпия реакции (7): $\Delta H_{\tau}^{\circ}(7) = 276 \text{ кДж/моль}$, а по III закону: $\Delta H_{298}^{\circ}(7) = 311 \pm 8 \text{ кДж/моль}$.

Олсон и др. [424] измерили давление азота при разложениях $UN_{(г)}$ по реакции (6) в температурной области 2560-3124 К. Применялся метод измерения температуры плавления при различных давлениях азота. Температура конгруэнтного плавления моонитрида урана составляла $3123 \pm 30 \text{ К}$ при давлениях азота выше 2,5 атм. С уменьшением давления N_2 $T_{\text{пл}} UN_{(г)}$ снижается. Получена температурная зависимость парциального давления азота при диссоциации $UN_{(г)}$ в виде (см. рис. 53, прямая 10) $\lg P(N_2) = -29540/T + 8,19$. Близкие к данным работы [424] давления диссоциации $UN_{(г)}$ приведены в работах [428, 1177].

Делл, Ранд и др. [421, 538] провели обзор литературных данных, выполненных до 1963 г., по физическим и химическим свойствам и методам получения нитридов урана UN , U_2N_3 , UN_2 .

Каветт и др. [1198] манометрическим методом измерили давление азота при диссоциации $UN_{(г)}$ по реакции (7) при температуре 2073 К. Получена энтальпия реакции 7 по II закону: $\Delta H_{2073}^{\circ} = 287,2 \pm 10 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{298}^{\circ} = 279 \text{ кДж/моль}$.

Бугл и др. [428, 524, 1186] измерили давление азота при диссоциации $UN_{(г)}$ по реакции (6) в температурной области 2230-3120 К при давлениях азота от 10^{-4} до 5 атм. Применялся метод измерения температуры плавления при различных давлениях азота с учетом температуры конгруэнтного плавления (3120 К) UN при 1 атм. В работе [436] рекомендована $T_{\text{пл}}(UN) = 2923 \pm 100 \text{ К}$. Экспериментальные данные работы [428] даны графически, которые мы перевели в таблицу 279 и на рис. 53 (прямая 11).

Таблица 279. Давление азота при диссоциации UN [428]

| T, К | 2290 | 2500 | 2700 | 2850 | 3125 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| $P(N_2), \text{атм}$ | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} | 1 |

Отмечено, что присутствие в препаратах UN кислорода повышает температуру диссоциации моонитрида урана.

Сано и др. [430] манометрическим методом в области температур 2440-2770 К исследовали давление диссоциации твердого раствора UC- $UN_{(г)}$. Для моонитрида урана получена температурная зависимость давления азота при диссоциации $UN_{(г)}$ в виде (рис. 53, прямая 16): $\lg P(N_2, \text{атм}) = -33900/T + 10,49$.

Иноуэ и др. [433] на высоковакуумной установке, позволяющей измерять давление азота над UN в области 10^{-11} до 1 атм, исследовали равновесие азота над образцом при температурах 1573-1773 К. Результаты измерений приве-

дены в таблице 280 и на рис. 53 (прямая 21). С помощью III закона термодинамики получена энтальпия реакции (7) равная $\Delta H_{298}^{\circ}(7) = 289,3$ кДж/моль.

Таблица 280. Давление $N_{2(r)}$ для реакции (7) [433]

| Т, К | Время выдержки при Т (часы) | $P(N_2) \cdot 10^{10}$, атм |
|------|-----------------------------|------------------------------|
| 1573 | 24 | 0,66 |
| 1573 | 4 | 0,599 |
| 1673 | 24 | 6,6 |
| 1673 | 2,5 | 8,72 |
| 1773 | 24 | 74,4 |

Александр и др. [417, 1351] провели серию экспериментов с применением различных методов (масс-спектрометрии, потока, весовой, Кнудсена) по изучению термодинамических характеристик моонитрида урана. Масс-спектрометрически показано [417], что при нагревании $UN_{(r)}$ при 1920 К испарение носит диссоциативный характер. Отношение парциальных давлений $U_{(r)}$ и $N_{2(r)}$ при постоянной температуре было постоянным.

Исследования методом потока выполнены [417] (рис. 53, прямая 1) в области температур 2083-2900 К для реакции



В результате полученное давление диссоциации $UN_{(r)}$ описывается зависимостью $\lg P(U) = -43000/T + 11,16 - 1/2 \lg P(N_2)$. Экспериментальные результаты, полученные методом потока, по давлению пара $U_{(r)}$ при давлениях азота 1 атм и 0,1 атм хорошо совпадают друг с другом. Найдена по III закону термодинамики для реакции (6): $\Delta H_{298}^{\circ} = 820 \pm 10$ кДж/моль. Для энтальпии образования $UC_{(r)}$ получено: $\Delta H_{f,298}^{\circ}(UC_{(r)}) = -293$ кДж/моль. Скорость испарения моонитрида урана изучалась [417] весовым методом в интервале температур 1960-2230 К при различных площадях испарения ячеек. Результаты приведены в таблице 281. Показано, что общая скорость испарения UN практически не зависит от размеров отверстия истечения.

Таблица 281. Скорость испарения UN [417]

| Т, К | Потеря массы, г/сек | Площадь испарения, см ² | Скорость испарения, г/см ² ·сек |
|------|---------------------|------------------------------------|--|
| 1960 | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,0095 | $1,5 \cdot 10^{-6}$ |
| 2015 | $4,3 \cdot 10^{-8}$ | | $4,5 \cdot 10^{-6}$ |
| 2135 | $3,3 \cdot 10^{-7}$ | | $3,5 \cdot 10^{-5}$ |
| 2230 | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |
| 2035 | $5,0 \cdot 10^{-8}$ | | $5,3 \cdot 10^{-6}$ |
| 1990 | $2,8 \cdot 10^{-7}$ | 0,0855 | $3,3 \cdot 10^{-6}$ |
| 2180 | $7,8 \cdot 10^{-6}$ | | $9,1 \cdot 10^{-5}$ |
| 2030 | $3,9 \cdot 10^{-7}$ | | $4,6 \cdot 10^{-6}$ |
| 1990 | $3,1 \cdot 10^{-7}$ | | $3,6 \cdot 10^{-6}$ |

Исследования испарения $UN_{(r)}$ методом Кнудсена приведены в [417] в интервале температур 1875-2340 К при использовании вольфрамовых камер. Результаты приведены в таблице 282 и на рис. 53 (прямая 2).

Таблица 282. Экспериментальные результаты по давлению пара урана над $U_{(ж)}-UN$ [417]

| T, К | P(U) · 10 ⁷ , атм | T, К | P(U) · 10 ⁷ , атм |
|------|------------------------------|------|------------------------------|
| 1875 | 0,112 | 2110 | 3,88 |
| 1920 | 0,197 | 2140 | 5,01 |
| 1975 | 0,51 | 2170 | 8,20 |
| 2045 | 1,38 | 2240 | 17,0 |
| 2045 | 1,41 | 2245 | 17,5 |
| 2045 | 1,42 | 2280 | 27,3 |
| 2045 | 1,43 | 2340 | 49,7 |

Из таблицы 282 получено уравнение температурной зависимости давления пара урана в виде $\lg P = -25430/T + 5,587$. С использованием II и III законов получены энтальпии испарения (ΔH_{298}°) урана над $U_{(ж)}-UN_{(т)}$, которые соответственно равны 529 и 536 кДж/моль.

Андриевский и др. [435] изучали испарение $UN_{(т)}$, используя интегральный вариант метода Кнудсена при температурах 1900–2300 К. Испарение образцов проводили из танталовых камер с тиглями из карбида циркония или из вольфрама. В работе использовали нитрид UN, содержащий 5 масс.% N, 0,13 масс.% C и следы UO_2 . Площадь эффузионных отверстий составила $2,78 \cdot 10^{-3}$ см². Показано, что изменение площади размеров эффузионного отверстия не приводило к изменению уровня общей скорости испарения $UN_{(т)}$. Получено уравнение температурной зависимости давления пара урана над $UN_{(т)}$ в виде $\lg P(U), \text{ атм} = -27500/T + 7,27$ (рис. 53, прямая 3). Вычислена энтальпия испарения урана ΔH_{298} из $UN_{(т)}$, которая равна 526 кДж/моль.

Патторет и др. [1189] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1720–2340 К исследовали испарение урана из вольфрамовых и танталовых эффузионных камер Кнудсена. Получено уравнение температурной зависимости давления пара урана в виде (рис. 53, прямая 27) $\lg P(U), \text{ атм} = -26210/T + 5,92$. Теплота сублимации урана составила $\Delta H_{s,0}^{\circ}(U) = 539,2 \pm 10$ кДж/моль.

Бенз и др. [429, 432, 1192] изучали условия образования тонких пленок нитрида урана и манометрическим методом измерили равновесные давления азота при диссоциации $UN_{(т)}$ в интервале температур 2570–3070 К. Результаты работы [429] приведены в таблице 283 и на рис. 53 (прямая 17).

Таблица 283. Равновесное давление азота и соотношение N/U при насыщении урана в UN [429]

| T, К | P(N ₂), атм | Время насыщения, ч | Конечный продукт | |
|------|-------------------------|--------------------|------------------|------------------|
| | | | N/U отношение | % O ₂ |
| 3070 | 2,2 | 0,1 | 0,995 | 0,05 |
| 2920 | 0,59 | 0,5 | 0,996 | 0,04 |
| 2770 | 0,086 | 0,5 | 0,996 | 0,05 |
| 2700 | 0,030 | 1,0 | 0,997 | |
| 2670 | 0,023 | 1,0 | 0,993 | |
| 2570 | 0,0034 | 3,0 | 0,991 | |

Из таблицы 283 получена температурная зависимость давления диссоциации $UN \lg P(N_2)$, атм = $-42940/T + 14,39$. В работе [429] проведено также измерение давления азота при диссоциации $UN_{(r)}$ методом Кнудсена при температуре 1973 К, которое составило $2 \cdot 10^{-8}$ атм ($\lg P = -7,7$) и на два порядка ниже, чем в работах [438, 1173]. Путем линейной экстраполяции значения $P(N_2)$ к температуре 1970-2300 К в работе [429] найдена температурная зависимость давления диссоциации $UN_{(r)}$ в виде (рис. 53, прямая 18) $\lg P(N_2)$, атм = $-44160/T + 14,70$. В ранней работе Бенз и др. [432] также исследовали манометрическим методом равновесное давление азота в области 2932-3126 К при диссоциации UN . Исследования проводились при построении диаграммы системы U-N в области составов $N/U = 0,98-0,87$. Результаты приведены в таблице 284 и на рис. 53 (прямая 19).

Таблица 284. Давление азота при диссоциации $UN_{(r)}$ [432]

| Т, К | P(N ₂), атм | Анализ твердой фазы | |
|------|-------------------------|---------------------|------|
| | | N:U | O% |
| 3103 | 5,0 | 0,98 ± 0,02 | 0,18 |
| 3098 | 4,0 | 0,97 | 0,17 |
| 3093 | 4,0 | 0,98 | 0,25 |
| 3092 | 3,0 | 0,97 | 0,53 |
| 3126 | 2,0 | 0,97 | |
| 3113 | 2,0 | 0,98 | |
| 3109 | 1,9 | 0,96 | 0,22 |
| 3108 | 2,0 | 0,95 | 0,20 |
| 3024 | 1,0 | 0,95 | 0,39 |
| 2998 | 0,10 | 0,89 | 0,23 |
| 2992 | 0,10 | 0,88 | 0,36 |
| 2932 | 0,062 | 0,87 | 0,29 |

Масахиро и др. [561] рассчитали энтальпию образования U_2N_{3+x} как функцию величины (X) и предложили уравнение в виде $\Delta H_f^\circ(U_2N_{3+x}) = 167,6 - 51,4x + 25,4x^2$. Рассчитана также энтропия образования U_2N_3 , находящегося в равновесии с $UN \Delta S_{f,r}(U_2N_3) = 1/2[\Delta S_f^\circ(UN) - 16,6]$ э.е.

Бенз и др. [446] с помощью ряда методов (химического анализа, рентгенографического, металлографического) при температурах в диапазоне 1300-2600 К изучили фазовую диаграмму U-N-O при различных давлениях азота и кислорода. Разрез диаграммы дан графически.

Сага и др. [444] в области температур 1120-1670 К при давлении азота 1 атм изучали методами химического и рентгеновского анализов продукты образования нитридов в системе U-N. Найдены нитриды составов $UN_{1,66-1,56}$ при 1170-1445 К; $UN_{1,52-1,45}$ при 1470-1600 К; $UN_{1,45-1,44}$ при 1620 К; $UN_{<1,40}$ при 1650-1670 К.

Гингерич [422, 427, 560, 1173] методом высокотемпературной масс-спектрометрии из вольфрамовых эффузионных камер исследовал испарение моонитрида урана в интервале температур 1900-2300 К. В масс-спектре найдены ионы U^+ , N_2^+ и UN^+ , которые соответствуют газообразным $U_{(r)}$, $N_{(r)}$

и $UN_{(r)}$. Молекул $UN_{(r)}$ было очень мало – около 0,2% от $U_{(r)}$. Процесс испарения $UN_{(r)}$ протекает по реакциям 6, 7, 8, 9, 10

$$UN_{(r)} = U_{(ж)} + 0,5N_{2(r)} \quad (7)$$

$$UN_{(r)} = U_{(r)} + 0,5N_{2(r)} \quad (8)$$

$$U_{(ж)} = U_{(r)} \quad (9)$$

$$UN_{(r)} = UN_{(r)} \quad (10)$$

Получены парциальные давления $U_{(r)}$, $N_{2(r)}$, которые приведены в таблице 285 и на рис. 53 (прямые 8, 9) и даны в виде уравнений температурной зависимости $\lg P(U)$, атм = $-26854/T + 5,825$; $\lg P(N_2)$, атм = $-30464/T + 8,91$.

Таблица 285. Давление пара над системой $UN_{0,9}-UN_{0,4}$ [1173]

| T, К | $-\lg P(U)$, атм | $-\lg P(N_2)$, атм | T, К | $-\lg P(U)$, атм | $-\lg P(N_2)$, атм |
|------|-------------------|---------------------|------|-------------------|---------------------|
| 1910 | 8,203 | 7,105 | 2164 | 6,423 | 5,197 |
| 1976 | 7,853 | 6,560 | 2164 | 6,173 | 5,778 |
| 2013 | 7,399 | 6,024 | 2167 | 6,316 | 5,267 |
| 2063 | 6,665 | 6,458 | 2167 | 6,637 | 5,131 |
| 2079 | 7,108 | 5,775 | 2170 | 6,159 | 5,408 |
| 2103 | 7,045 | 5,594 | 2173 | 6,120 | 5,736 |
| 2103 | 6,976 | 5,650 | 2186 | 6,043 | 5,601 |
| 2121 | 6,397 | 5,821 | 2231 | 5,933 | 5,555 |
| 2163 | 6,189 | 5,498 | | | |

Средние энтальпии (ΔH_{298}° , кДж/моль) реакций 6, 7, 9, полученные с помощью III закона термодинамики, составили соответственно 840 ± 5 ; 294 ± 5 ; 546 ± 8 . Энтальпия реакции (8) составила 60 ± 15 кДж/моль, с помощью которой и энергией диссоциации N_2 равной $D_0^\circ = 941$ кДж/моль, определили энергию диссоциации газообразной молекулы моонитрида урана $D_0^\circ(UN_{(r)}) = 527 \pm 20$ кДж/моль. Используя величину энтальпии реакции (6) равную 840 кДж/моль и теплоту сублимации $UN_{(r)}$ по реакции (10), получили 778 ± 30 кДж/моль. Для энтальпии атомизации твердого нитрида $UN_{(r)}$ получена величина $\Delta H_{f,298}^\circ(UN_{(r)}) = 1310 \pm 15$ кДж/моль.

Теннери и др. [438] синтезировали нитрид урана (UN) в зависимости от температуры и давления азота. Давление азота при 2288 К составило $1,32 \cdot 10^{-4}$ атм (рис. 53, точка 22).

Хоениг [437], используя методы Кнудсена и Лангмюра, в интервале температур 1870-2855 К исследовал испарение однофазного нитрида урана ($UN_{(r)}$) при давлениях азота от $1,32 \cdot 10^{-7}$ атм до $1,71 \cdot 10^{-1}$ атм. Проведено 25 серий определений давления диссоциации $UN_{(r)}$. В эффузионных опытах использовался образец состава $UN_{0,9954(r)}$. В экспериментах по методу Лангмюра использовался горячепрессованный образец $UN_{(r)}$ с плотностью

99,0%. Предварительно проведены эксперименты по исследованию зависимости состава твердой фазы от температуры и давления азота. Найдено, что в области температур 1100-2450 К и давлении азота до $9,2 \cdot 10^{-1}$ атм состав $UN_{(r)}$ изменяется в пределах $UN_{0,995}$ - $UN_{0,997(r)}$. Полученные экспериментальные результаты работы [437] приведены в виде уравнений температурной зависимости $\lg P(U) = A + B \cdot T^{-1}$ (около 28 уравнений). Приведены также интервалы температур, диаметры эффузионных отверстий и давление азота в рабочей камере. Энтальпия реакции (6), по данным [437], составила $\Delta H_{298} = 832$ кДж/моль. На рис. 53 приведена заштрихованная область 7 и ряд прямых 4, 5, 6 по давлению урана при диссоциации $UN_{(r)}$. Приводим ряд уравнений по давлению урана при диссоциации UN из работы [437]:

$$\lg P(U) = -35149/T + 9,6 \quad (S = 0,659 \text{ см}^2, P(N_2) = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ атм}, T = 1905-2000 \text{ К});$$

$$\lg P(U) = -36664/T + 7,83 \quad (S = 0,084 \text{ см}^2, P(N_2) = 1,32 \cdot 10^{-1} \text{ атм}, T = 2603-2855 \text{ К});$$

$$\lg P(U) = -35291/T + 9,56 \quad (S = 0,084 \text{ см}^2, P(N_2) = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ атм}, T = 2198-2355 \text{ К}).$$

Тагава [558, 1174, 1176] обобщил литературные экспериментальные исследования давления диссоциации $UN_{(r)}$ для интервала 1600-2500 К и рекомендовал уравнения температурных зависимостей парциальных давлений пара N_2 и U (P, атм) (рис. 53, прямые 13, 14) $\lg P(N_2) = -31980/T + 9,849$; $\lg P(U) = -26010/T + 5,805$.

Икеда и др. [1184] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1900-2300К исследовали испарение $UN_{(r)}$ и состав $UC_{1-x}N_{x(r)}$ ($x = 1,0; 0,69; 0,48; 0,30$). Исследование испарения проводилось из вольфрамовых эффузионных камер с диаметром эффузионного отверстия 0,5 мм при вакууме около 10^{-9} атм. После калибровки прибора по золоту получено давление пара U и N_2 для изученных составов системы U-C-N. Термодинамические результаты по испарению моонитрида урана приведены в таблице 286 и на рис. 53 для реакции 6, 7 и 9.

Таблица 286. Давление диссоциации $UN_{(r)}$ и энтальпия реакций 6, 7, 9 (P, атм; средние ΔH_{298}° , кДж/моль, III закон) [1184]

| Т, К | -lgP(U) | -lgP(N ₂) | Реакции | | |
|------|---------|-----------------------|---------|-------|-------|
| | | | (6) | (7) | (9) |
| 1913 | 8,026 | 6,585 | 825,6 | 283,4 | 542,2 |
| 1953 | 7,699 | 6,194 | | | |
| 1993 | 7,420 | 6,022 | | | |
| 2033 | 7,181 | 5,770 | | | |
| 2063 | 6,921 | 5,456 | | | |
| 2093 | 6,699 | 5,180 | | | |
| 2123 | 6,509 | 5,000 | | | |

Парциальные давления азота и урана при диссоциации $UN_{(т)}$ даны в виде уравнений (рис. 53, прямые 25, 26) $\lg P(N_2)$, атм = $-29020/T + 8,58$, $\lg P(U)$, атм = $-29090/T + 7,17$. Для константы равновесия реакции (6) получена зависимость от температуры в виде $\lg K_p(6) = -44380/T + 11,88$, откуда для энергии Гиббса реакции (6) получается (кДж/моль) $\Delta G_T(6) = 849-0,21T$. В таблице 287 приведены для температур 1900-2300 К уравнения температурных зависимостей давления паров урана и азота при диссоциации нитридно-карбидной урановой системы $UC_{1-x}N_x$ для составов $x = 0,3; 0,48; 0,69; 1,0$, а также для карбида урана (UC).

Таблица 287. Давление паров урана и азота над $UC_{1-x}N_x$ [1184]

| $\lg P(\text{атм}) = -A/T + B$ | | | | |
|--------------------------------|-------|------|--------------------|------|
| x | P(U) | | P(N ₂) | |
| | A | B | A | B |
| 0,30 | 3130 | 7,33 | 29270 | 7,68 |
| 0,48 | 28290 | 6,31 | 28400 | 7,50 |
| 0,69 | 30090 | 7,31 | 27380 | 7,48 |
| 1,0 | 29090 | 7,12 | 29020 | 9,58 |
| Над UC | 34130 | 7,64 | - | - |

С увеличением содержания углерода в системе $UC_{1-x}N_x$ давление паров урана и азота уменьшаются. В таблице 288 приведены активность и коэффициент активности UN в $UC_{1-x}N_x$.

Таблица 288. Параметры активности UN в $UC_{1-x}N_x$ [1184]

| X в $UC_{1-x}N_x$ | T, K | Активность | Коэффициент активности |
|-------------------|------|------------|------------------------|
| 0,69 | 2270 | 0,648 | 0,938 |
| | 2170 | 0,673 | 0,975 |
| | 2070 | 0,702 | 1,02 |
| 0,48 | 2270 | 0,396 | 0,825 |
| | 2170 | 0,402 | 0,837 |
| | 2070 | 0,408 | 0,851 |
| 0,30 | 2270 | 0,223 | 0,742 |
| | 2170 | 0,221 | 0,738 |
| | 2070 | 0,220 | 0,733 |

Изменение энергии Гиббса для реакции (7) получено в виде $\Delta G_T^\circ = 66,40-0,020$ (ккал/моль), $\Delta G_T^\circ = 277,55-0,084$ (кДж/моль).

Принс и др. [423] методом высокотемпературной масс-спектрометрии из вольфрамовых эффузионных камер исследовали испарение $UN_{(т)}$ в области температур 1979-2314 К. Испарение $UN_{(т)}$ протекало по реакции (7). Экспериментальные по давлению азота и урана результаты приведены в таблице 289 и на рис. 53 (прямые 12, 15).

Таблица 289. Давление диссоциации UN [423]

| Т, К | $P(N_2) \cdot 10^6$, атм | Т, К | $P(N_2) \cdot 10^7$, атм |
|------|---------------------------|------|---------------------------|
| 1979 | 0,89 | 2150 | 1,87 |
| 2012 | 0,263 | 2172 | 2,55 |
| 2015 | 1,72 | 2190 | 35,1 |
| 2039 | 2,63 | 2192 | 3,15 |
| 2049 | 0,446 | 2213 | 50,9 |
| 2053 | 3,48 | 2215 | 4,14 |
| 2065 | 4,72 | 2238 | 72,8 |
| 2070 | 5,01 | 2242 | 5,66 |
| 2087 | 6,95 | 2258 | 6,48 |
| 2109 | 10,2 | 2268 | 108,0 |
| 2119 | 1,22 | 2285 | 8,35 |
| 2132 | 15,0 | 2314 | 11,1 |
| 2136 | 17,5 | | |

Из данных таблицы 288 получена зависимость в виде $\lg P(N_2, \text{ атм}) = -32698/T + 10,49$.

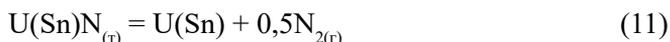
Для давления пара $U_{(ж)}$ (реакция 9) найдено (рис. 53, прямая 15) $\lg P(U, \text{ атм}) = -25324/T + 5,03$. В работе [423] приведены сводные данные других работ по энтальпии реакции (9) (табл. 290).

Таблица 290. Энтальпия реакция $UN_{(т)} \rightarrow U_{(ж)} + 1/2N_{2(г)}$ [423]

| Т, К | II закон | | III закон | Литература, год |
|------|--------------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| | ΔH°_T | ΔH°_{298} | ΔH°_{298} | |
| 2073 | $287,2 \pm 10$ | 279,2 | - | [1198], 1963 |
| 3120 | - | - | 275,8 | [424], 1963 |
| 1970 | 221 ± 15 | 209 | 280,9 | [428], 1964 |
| 2091 | 275 ± 10 | 264 | 287,2 | [434], 1965 |
| 1673 | 254 ± 10 | 242 | 285,9 | [433], 1968 |
| 2040 | 291 ± 10 | 280 | 290,9 | [1173], 1969 |
| 2000 | 278 ± 10 | 266 | 282,6 | [1184], 1976 |
| 2120 | 313 ± 8 | 302 | 280,5 | [423], 1980 |

Хромов и др. [1389, 1394] исследовали испарение нитрида урана разного состава от $UN_{1,0}$ до $UN_{0,985}$ при температурах 1800-2200 К, применяя интегральный вариант метода Кнудсена со специальной приставкой с использованием ячеек из нитрида циркония. По экспериментальным данным приведены температурные зависимости парциальных давлений азота и урана (P , атм) для нитрида UN_x ($x = 0,996-0,985$). Для составов $UN_{0,996}$: $\lg P(U) = -25400/T + 4,47$ и $UN_{0,985}$: $\lg P(U) = -25400/T + 5,61$. Для составов $UN_{0,996}$: $\lg P(N_2) = -31700/T + 10,38$ и $UN_{0,985}$: $\lg P(N_2) = -27400/T + 6,57$. Полученные результаты приведены на рис. 53 (заштрихованные области 45 и 49).

Сливинский и др. [603] методом Сивертса изучали термодинамику образования нитридов в сплавах Th-U-Sn. Определены константы реакции



при 1760-1830 К. При насыщении расплава Th-U-Sn азотом вначале выпадает нитрид тория (ThN), а затем соосаждается совместно ThN, UN. Вычислены коэффициенты активности нитридов и составы расплавов, из которых кристаллизуются нитриды.

Куликов [26] расчетными методами для системы UN-U получил давление азота, урана и нитрида урана при диссоциации и испарении при температурах 2000, 2240, 2500 К в виде $\lg P(N_2)$, $\lg P(U)$, $\lg P(UN)$, которые приведены ниже (рис. 54, прямые 23, 47, 48).

| Т, К | 2000 | 2240 | 2500 |
|---------------|-------|------|------|
| $-\lg P(N_2)$ | 6,17 | 4,56 | 2,97 |
| $-\lg P(U)$ | 7,06 | 5,69 | 4,48 |
| $-\lg P(UN)$ | 11,13 | 9,06 | 7,26 |

Шоходжи и др. [602] на основе литературных данных провели статистико-термодинамическую оценку разложения нитрида урана (UN). Предложено уравнение по давлению азота при диссоциации UN (рис. 53, прямая 24) в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -37400/T + 11,9$ в области температур 2600-2900 К.

Хайес и др. [1340, 1386], ссылаясь на ряд литературных данных [424, 427, 428, 434, 1379, 1380, 1381], для температурной области 1400-3170 К приводят ряд термодинамических величин, в том числе уравнения по давлению азота и урана над U-N системой в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -23543/T + 1,8216 + 1,882 \cdot 10^{-3}T$, $\lg P(U, \text{атм}) = -26616/T + 6,965 - 5,137 \cdot 10^{-4}T$. Полученные данные по этим уравнениям по давлению N_2 и $U_{(r)}$ приведены ниже и на рис. 53, прямые 40 и 46.

| Т, К | 1800 | 2000 | 2500 | 2900 |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $P(N_2)$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-1}$ |
| $P(U)$ | $1,8 \cdot 10^{-9}$ | $4,2 \cdot 10^{-8}$ | $9,6 \cdot 10^{-5}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ |

Сузуки и др. [1200, 1384] провели исследования по испарению UN, PuN и смеси (U, Pu)N с использованием методов высокотемпературной масс-спектрометрии и Кнудсена. Ячейки Кнудсена изготавливались из вольфрама с диаметром отверстия истечения 1 мм. В составе пара над UN при температурах 1500-2000 К найдены $U_{(r)}$, $N_{2(r)}$, $UN_{(r)}$. Образцы смеси ($U_{1-x}Pu_x$)N ($x = 0; 0,20; 0,35; 0,60; 0,80$ и $1,00$) для урана исследовались в области температур 1750-2000 К, а для плутония в интервале 1550-1900 К при вакууме $2 \cdot 10^{-9}$ атм. В таблице 291 и на рис. 53, 55 (на рис. 53, прямая 28) приведены экспериментальные результаты по давлению пара урана и плутония над UN, PuN, (U,Pu)N. Полученные результаты по давлению пара U и Pu позволили получить активности UN и PuN в смеси (U, Pu)N (табл. 292).

Таблица 291. Парциальные давления U и Pu над UN, PuN, (U, Pu)N [1200]

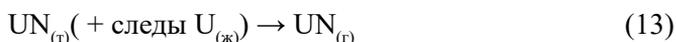
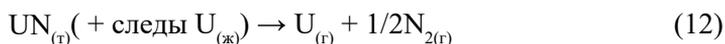
| Содержание PuN (x) | Давление пара U или Pu | Парциальное давление | | T, K |
|--------------------|------------------------|----------------------|------|-----------|
| | | lgP(атм) = A/T + B | | |
| | | A · 10 ⁻³ | B | |
| 0 | U | -25,6 | 5,65 | 1753-2028 |
| 0,20 | U | -26,4 | 5,90 | 1793-1913 |
| | Pu | -20,5 | 4,86 | 1653-1933 |
| 0,35 | U | -26,9 | 6,03 | 1813-1833 |
| | Pu | -19,6 | 4,59 | 1593-1833 |
| 0,60 | Pu | -22,0 | 6,14 | 1553-1773 |
| 0,80 | Pu | -21,1 | 5,76 | 1553-1733 |
| 1,00 | Pu | -22,5 | 6,74 | 1558-1738 |

С увеличением содержания плутония давление пара урана уменьшается.

Таблица 292. Активности и коэффициент активности для UN и PuN при 1700 К в (U, Pu)N [1200]

| Содержание PuN (x) | UN | | PuN | |
|--------------------|---------------|------------------------|----------------|------------------------|
| | Активность UN | Коэффициент активности | Активность PuN | Коэффициент активности |
| 0,20 | 0,802 | 1,003 | 0,195 | 0,975 |
| 0,35 | 0,655 | 1,008 | 0,336 | 0,960 |
| 0,60 | 0,460 | 1,149 | 0,499 | 0,832 |
| 0,80 | 0,227 | 1,135 | 0,674 | 0,843 |

Венугопал и др. [1337] исследовали испарение моонитрида урана (UN) в температурной области 1757-2400 К с использованием метода высоко-температурной масс-спектрометрии. Применялись танталовые эффузионные ячейки с диаметром эффузионного отверстия 1 мм. В масс-спектре парогазовой фазы найдены ионы U⁺, UO⁺, UN⁺ и N₂⁺. Получены уравнения температурной зависимости давления пара U_(г) и UN_(г) при диссоциации UN_(г), которые приведены ниже: lgP(U, атм) = -26857/T + 5,59 для области 1757-2396 К и lgP(UN, атм) = -37347/T + 7,19 для области 2190-2400 К (рис. 53, прямые 42, 43). С использованием экспериментальных результатов по давлению пара U_(г), UN_(г) и N_{2(г)} (взято из работы [1195]) в работе [1337] определены равновесные константы для реакций 12, 13, 14.



$\lg K(12) = -42857/T + 13,03$; $\lg K(13) = -37347/T + 7,18$; $\lg K(14) = -5510/T + 0,84$.
 Определены энергии Гиббса образования $UN_{(r)}$ и $UN_{(r)}$ (кДж/моль): $\Delta G_{f,T} = -304,89 + 0,0882T$; $\Delta G_{f,T} = 352,75 - 0,0494T$ ($T = 1800-2400$ К).

Огава и др. [1194, 1368] расчетными методами определили энергии Гиббса образования нитридов UN , PuN при испарении из смеси $(U, Pu)N_{1-x}$. Получены зависимости в виде (ΔG , Дж/моль): для $UN_{1-x(r)} - \Delta G_f^o(UN_{(r)}) = -306089 + 94,278T$; для $U-N_{(ж)} - \Delta G_f^o(UN_{(ж)}) = -251208 + 76,71T$; для $PuN_{1-x(r)} - \Delta G_f^o(PuN_{(r)}) = -296691 + 84,366T$; для $PuN_{(ж)} - \Delta G_f^o(PuN_{(ж)}) = -244091 + 66,796T$. Расчетными методами в работе [1194] получены давления пара U и N_2 над $UN_{(r)}$, которые даны графически, а нами преобразованы в виде уравнений $\lg P(N_2, \text{атм}) = -32000/T + 9,85$, $\lg P(U, \text{атм}) = -25650/T + 5,70$ (рис. 53, прямые 29, 30).

Паркин и др. [638] предложили метод синтеза нитридов урана, основанный на реакциях обмена между хлоридами урана и нитридами лития.

Матсуи и др. [1195] исследовали термодинамические свойства $UN_{(r)}$, $PuN_{(r)}$ и смесь $(U, Pu)N_{(r)}$ в области температур 1700-2050 К. Определены ΔH_f^o , ΔH_s^o , ΔS_s^o , ΔG_s^o , ΔG_f для $UN_{(r)}$, $PuN_{(r)}$, $U_{0,8}Pu_{0,2}N_{(r)}$. Получено парциальное давление азота (N_2) при диссоциации $US_{(r)}$ в виде уравнения $\lg P(N_2, \text{атм}) = -32000/T + 9,9$ (см. рис. 53, прямая 41).

Седмидубский и др. [454] расчетными методами получили энтальпию образования UN равную $\Delta H_{f,298}^o(UN_{(r)}) = -291,0$ кДж/моль.

Булатов и др. [496] провели термодинамический анализ состояния продуктов деления в уран-плутониевом нитриде. Получены дополнительно термодинамические свойства конденсированных нитридов UN , U_2N_3 , UN_2 .

В работах [756, 757, 775] расчетными методами исследовали геометрические параметры, электронную структуру, механические и термодинамические свойства в системе $U-N$ (от UN до UN_2).

Сильва и др. [897] предложили процесс синтеза при нитрировании $UO_2 + C$ чистой фазы U_2N_3 микросфер и их разложение до UN .

Уно и др. [1339] провели обзор литературы (115 наименований) по термодинамическим и термофизическим свойствам нитридов актиноидов. Даны фазовые диаграммы и кристаллические структуры систем $Th-N$, $U-N$, $Np-N$, $Pu-N$, $Am-N$, $Cm-N$.

Астафьев и др. [826, 901] в атмосфере высокочистого гелия с выдержкой в области температур 2170-2670 К исследовали разложение нитрида урана. При работе использовали методы синхронного термоанализатора, масс-спектрометрии, микроскопии. Даны качественные результаты по испарению нитрида урана. Показано, что в микроструктуре UN по объему находятся выделения из чистого урана.

Диссоциация UN_x ($x = 1,5-1,75$)

Гросс и др. [441] манометрическим методом исследовали давление азота при диссоциации полуторного нитрида урана по уравнению (15) в интервале температур 1173-1273 К и рекомендовали зависимость в виде уравнения (рис. 53, прямая 36) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11932/T + 7,338$



Дана энтальпия диссоциации $\Delta H_{f,298}^\circ = 70,2$ кДж/моль.

Бугл и др. [428, 524, 1186, 1196] манометрическим методом при температурах 1070-1570 К изучали равновесие двухфазной области $UN - U_2N_3$. Результаты приведены на рис. 53, прямая 32. Даны графически изотермы давления азота в зависимости от отношения N/U от 1,5 до 1,64. Давление азота при диссоциации U_2N_3 выражается зависимостью $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11850/T + 7,32$.

Лапат и др. [525, 1183] манометрическим методом в области температур 1000-1400 К изучали давления азота при диссоциации нитридов урана при составах NU_x ($x = 1,69-1,58$). Получено уравнение давления азота при диссоциации полутора нитрида урана U_2N_3 в виде $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11760/T + 7,18$ (рис. 53, прямая 31).

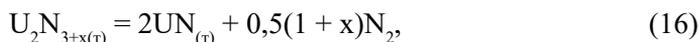
Катсура и др. [440, 1398] манометрическим методом изучали диссоциацию U_2N_3 по уравнению (15) в области 1273-1600 К и получили зависимость (рис. 53, прямая 33) $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11869/T + 7,30$.

Мюллер и др. [442] манометрическим методом измерили равновесное давление азота над системой $U_2N_3-UN_{(r)}$, которое при 1300-1530 К изменялось от $1,6 \cdot 10^{-2}$ атм до $3,3 \cdot 10^{-1}$ атм (рис. 53, прямая 35).

Наоумидис и др. [439, 443] изучали термодинамические данные нитридов урана составов NU_x , где $x = 1,5-1,75$. Давление азота измерялось манометрическим методом в области 870-1300 К. Экспериментальные результаты зависимостей давления азота от температуры и соотношения N/U для системы $U_2N_3-UN_2$ даны графически. Для составов с соотношением NU_x ($x = 1,5-1,65$) при 1270 К $P(N_2) = 3,3 \cdot 10^{-2}$ атм (рис. 53, прямая 38).

Хоениг [437] исследовал давление диссоциации полуторного нитрида урана манометрическим методом в области температур 1483-1607 К. Найдено, что составы $UN_{1,45}$ на границе двухфазной области при 1483-1607 К дефектны по азоту. Полученные результаты по равновесному давлению азота над полуторным нитридом урана близки к данным работы [428] и при 1465 К составляют $P(N_2) = 1,7 \cdot 10^{-1}$ атм (рис. 53, прямая 39). Составы препаратов, полученные при температурах 1603-1623 К при $P(N_2) = 1$ атм, составляют $UN_{1,44-1,46(r)}$.

Тагава и др. [445, 1174, 1176] манометрическим методом изучили диссоциацию нитридов урана, соотношение составов N/U составляло 1,5 до 1,7 в области температур 770-1270 К. Приведены изотермы равновесного давления азота над системой $U-N$ при исследованных температурах и составах N/U в пределах 1,55-1,70. Также в работе [1174] обобщены результаты исследований работ [1176, 438, 440] для интервала температур 973-1573 К и реакции диссоциации

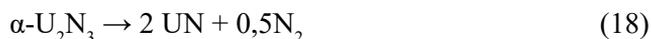


где $x = 0,08$ и рекомендована температурная зависимость давления азота $\lg P(N_2, \text{атм}) = -11740/T + 7,2$ (рис. 53, прямая 34).

Накагава и др. [694, 695] в области температур 670-1170 К измеряли давление азота над $\alpha-U_2N_{3+x}$, используя богатый по азоту начальный материал

нитрида с $x \geq 0,6$. Экспериментальные результаты зависимостей температуры состава N/U в области 1,8-1,5 и давление азота от 10^{-3} до 1 атм даны графически. Для состава N/U = 1,5 и T = 1170 К давление азота составило $4 \cdot 10^{-3}$ атм (рис. 53, прямая 37). Рассчитаны парциальные молярные энергии Гиббса, энтальпия, энтропия, в зависимости от содержания азота в $\alpha\text{-U}_2\text{N}_{3+x}$. В работе [694] обсуждено образование U_2N_{3+x} в потоке аммиака при температурах 670-1170 К.

Сильва и др. [418] в области температур 770-1370 К изучили порядок реакции и кинетику разложения UN_2 по реакциям:



Диссоциация UN_2 до $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ происходила при 950 К, U_2N_3 диссоциировал при 1248 К. По результатам множества экспериментальных работ давление пара над UN и U_2N_3 приведены на рис. 53. Результаты работ по давлению азота над U_2N_3 хорошо согласуются между собой (рис. 53, прямые 31-39). Результаты работ (рис. 53) по давлению пара U и N_2 над $\text{UN}_{(r)}$ несколько расходятся, в основном за счет того, что состав твердой фазы $\text{UN}_{(r)}$ был не близок к стехиометрии и был обогащен азотом и загрязнен кислородом.

Пешкичев и др. [1281] провели расчеты термодинамических равновесных составов сложной системы U-Pu- N_2 -C- O_2 при температурах 1400-2500 К и давлениях от 0,01 до 10 атм. Даны результаты в виде графика зависимости равновесного состава от температуры.

Поттер [1396] с использованием равновесных давлений U, Pu, N_2 построил тройную диаграмму состояния U-Pu- N_2 .

В работах [1407, 1408, 1409, 1410] изучались твердые растворы и взаимодействие нитридов урана, плутония, циркония и других нитридов.

Система нептуний-азот

В системе нептуний-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $\text{NpN}_{(r)}$ с температурой плавления 3108 К и температурой диссоциации 2948 К [26, 1370, 1371, 1384, 1401].

Сильва и др. [798] низкотемпературным фторидным способом получили NpN , а также новые нитриды в виде NpN_2 и Np_2N_3 . Изучена их кристаллическая и электронная структура.

Испарение Np

Еик и др. [1385] исследовали испарение нептуния методом Кнудсена в температурной области 1700-1950 К с использованием эффузионных камер из вольфрама. Получена температурная зависимость давления пара жидкого Np в виде (рис. 54, прямая 5) $\lg P(\text{Np}, \text{атм}) = -20610/T + 5,1$. Для энтальпии испарения Np рассчитана величина $\Delta H_{v,1800}^\circ = 394,18 \text{ кДж/моль}$.

Акерманн и др. [1382] определили давление пара жидкого нептуния в температурной области 1540-2140 К с использованием методов высоко-температурной масс-спектрометрии и метода Кнудсена. Применялись молибденовые и вольфрамовые камеры Кнудсена. В таблице 293 приведены масс-эффузионные результаты по давлению пара нептуния (рис. 54, прямая 6).

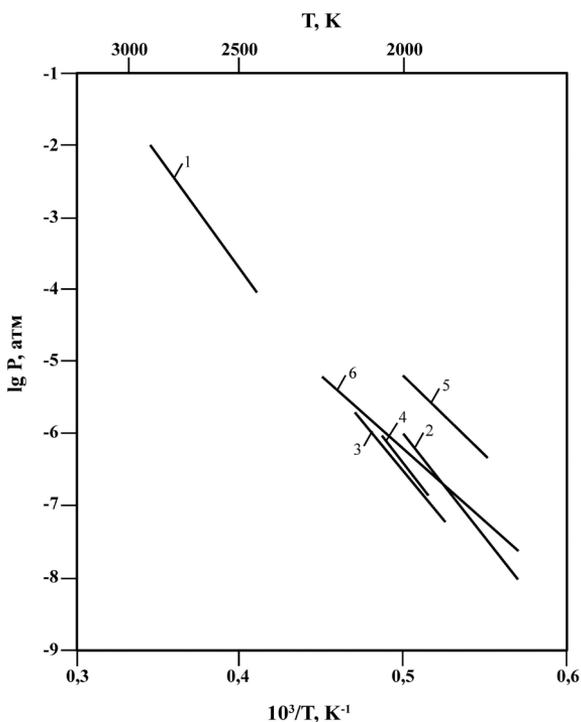


Рис. 54. Температурная зависимость давления пара над системой (Np-N):

1. P (N₂) [447]; 2. P (Np) [1182]; 3. P (Np) [743];
4. P (Np) [1383]; 5. P^o (Np) [1385]; 6. P^o (Np) [1382].

Таблица 293. Давление пара нептуния [1382]

| T, К | 10 ⁸ W(Np), г·см ⁻² ·с ⁻¹ | P(Np), атм | T, К | 10 ⁸ W(Np), г·см ⁻² ·с ⁻¹ | P(Np), атм |
|------|---|-----------------------|------|---|-----------------------|
| 1618 | 4,26 | 2,51·10 ⁻⁹ | 1890 | 288 | 1,84·10 ⁻⁷ |
| 1692 | 16,2 | 9,77·10 ⁻⁹ | 1924 | 575 | 3,70·10 ⁻⁷ |
| 1762 | 47,5 | 2,92·10 ⁻⁸ | 2008 | 1670 | 1,10·10 ⁻⁶ |
| 1825 | 127 | 7,95·10 ⁻⁸ | 2074 | 3290 | 2,20·10 ⁻⁶ |

С использованием результатов двух методов по давлению пара нептуния получена зависимость в виде $\lg P(\text{Np}, \text{атм}) = -22370/T + 5,196$. Для энтальпии сублимации Np получены величины: $\Delta H_{\text{v},1800}^{\circ} = 428,03$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{s},298}^{\circ} = 459,8 \pm 10$ кДж/моль.

Авторы работы [1382] считают, что результаты работы [1385] по давлению пара нептуния завышены вследствие присутствия в препарате образца кислорода.

Диссоциация и испарение нитридов в системе нептуний-азот

Олсон и др. [447] в температурной области 2500-3130 К исследовали давление диссоциации NpN по реакции



Применялся метод измерения температуры плавления при различных давлениях азота. Температура конгруэнтного плавления NpN составляет 3100 ± 30 К при давлении около 10 атм. Получено уравнение давления азота при диссоциации NpN в виде $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -29540/T + 8,193 + 7,87 \cdot 10^{-18} T^5$ (рис. 54, прямая 1).

Накаджима и др. [1182] методами масс-спектрометрии и Кнудсена в температурной области 1690-2030 К из вольфрамовых камер испаряли $\text{NpN}_{(г)}$. В паре найдены атомы $\text{Np}_{(г)}$ и молекулы $\text{N}_{2(г)}$. Получено уравнение парциального давления пара нептуния над $\text{NpN}_{(г)}$ (рис. 54, прямая 2) в виде зависимости $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -22200/T + 5,26$. Используя данную зависимость и результаты работы [447] по давлению азота над NpN , получили энергию Гиббса образования $\text{NpN}_{(г)}$ в виде $(\Delta G, \text{Дж/моль}) \Delta G_{f,г}^{\circ}(\text{NpN}_{(г)}) = -295900 + 89,88T$. В других работах [743, 1383, 1384] Сузики, Накаджима и др. с использованием квадрупольного масс-спектрометра исследовали поведение испарения смеси $(\text{NpN}_{(г)} + \text{PuN}_{(г)})$, сосуществующей в камере Кнудсена при температурах 1970-2070 К. В паре найдены атомы $\text{Np}_{(г)}$ и $\text{Pu}_{(г)}$ и молекулы $\text{N}_{2(г)}$. Парциальное давление $\text{Np}_{(г)}$ определено в зависимости от температуры и в работе [743] дано графически, которое изменялось при 1970 К от $\lg P(\text{Np}) = -1,7$ Па до $\lg P(\text{Np}) = -1,0$ Па при 2070 К (рис. 54, прямая 3). Процесс испарения $\text{NpN}_{(г)}$ протекает по реакции 20



В работе [1383] дано уравнение парциального давления пара нептуния при испарении из смеси $(\text{NpN}_{(г)} + \text{PuN}_{(г)})$ в виде зависимости $\lg P(\text{Np}, \text{атм}) = 27800/T + 7,4$ (рис. 54, прямая 4). Получена энергия Гиббса образования $\text{NpN}_{(г)}$ $(\Delta G, \text{Дж/моль}) \Delta G_{f,г}^{\circ}(\text{NpN}_{(г)}) = -269000 \pm 17000 + 74,8 \pm 8,4T$.

Седмидубский и др. [454] методом расчета получили $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NpN}_{(г)}) = -301,3$ кДж/моль.

Хироки и др. [752] на основе теории функционала плотности с учетом спин-орбитального взаимодействия проведены расчеты структур и фазовые переходы NpN из структуры NaCl в ZnS . Показано, что эти переходы происходят при отрицательных давлениях -7,32 ГПа, т.е. фазового перехода в кубической структуре NpN при положительных давлениях не существует.

Система плутоний-азот

В системе плутоний-азот в конденсированном состоянии найден нитрид $\text{PuN}_{(г)}$ с температурой плавления 3023 К [26, 58, 448, 1371, 1392, 1393, 1402, 1404].

Испарение Pu

Пар над $\text{Pu}_{(т,ж)}$ состоит в основном из $\text{Pu}_{(г)}$. Давление пара плутония при комнатной температуре (298 К) составляет $2,72 \cdot 10^{-55}$ атм; в точке плавления (913 К) давление равно $7,45 \cdot 10^{-13}$ атм, а 1 атм достигается при 3555 К. Заметно плутоний начинает испаряться при температурах выше 1700 К. Его давление и теплота испарения, приведены ниже и на рис. 55.

| Т, К | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $P(\text{Pu}) \cdot 10^4$, атм | 0,04 | 0,15 | 0,48 | 1,36 | 3,52 | 8,39 | 18,4 |

Примечание. $\Delta H_{s,0}^{\circ}(\text{Pu}_{(г)}) = 348,4$ кДж/моль [27, 1382].

По данным работы [155], для области 1133-1782 К получено уравнение давления пара в виде $\lg P(\text{Pu}, \text{атм}) = -17420/T + 4,913$.

Акерманн и др. [1382] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области 1210-1620 К определили давление пара плутония. Получена зависимость давления пара Pu от температуры в виде $\lg P(\text{Pu}, \text{атм}) = -17120/T + 4,59$. Скорость испарения плутония (W) при комнатной температуре составляет $109,132 \cdot 10^{-55}$, в точке плавления (913 К) становится равной $170,770 \cdot 10^{-13}$, а в точке кипения (3555 К) достигает $11,616$ г/(см²·с) [63]. Температурная зависимость скорости испарения плутония в области температур 1700-2300 К описывается уравнением $\lg W = -16194/T + 5,35$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе плутоний-азот

Олсон и др. [449, 1030] в температурной области 2290-3040 К исследовали давление диссоциации $\text{PuN}_{(г)}$ по реакции



Применялся метод измерения температуры плавления при различных давлениях азота. Получена температурная зависимость в виде уравнения (рис. 55, прямая 4) $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -29540/T + 8,193 + 11,28 \cdot 10^{-18}T^5$. Для общего давления пара над $\text{PuN}_{(г)}$ в области 1700-2000 К авторы дают зависимость в виде (рис. 55, прямая 11) $\lg P(\text{общ}, \text{атм}) = -17420/T + 4,90$.

Александр и др. [452, 1187, 1352] эффузионным методом Кнудсена при температурах 1740-2300 К исследовали давление диссоциации нитрида плутония, когда происходит конгруэнтное испарение $\text{PuN}_{(г)}$. Результаты измерения [452] суммарного давления диссоциации $\text{PuN}_{(г)}$ описываются зависимостью (рис. 55, прямая 14) $\lg P(\text{общ}, \text{атм}) = -23000/T + 7,40$.

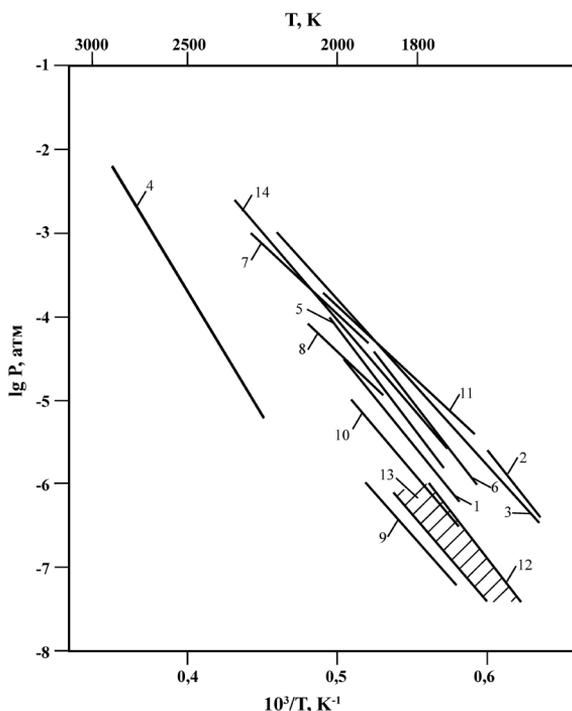


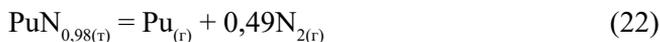
Рис. 55. Температурная зависимость давления пара над системой (Pu -N):
 1. P (Pu) над PuN [450]; 2. P (Pu) над (PuN + Pu) [450]; 3. P⁰ (Pu) над Pu [27];
 4. P (N₂) над PuN [449]; 5. P (общ.) над PuN [1185]; 6. P (общ.) над PuN [453];
 7. P (общ.) над PuN [453]; 8. P (Pu) над (PuN + NpN) [743];
 9. P (N₂) над (PuN + AmN) [633, 1194]; 10. P (Pu) над (PuN + AmN) [633, 1194];
 11. P (общ.) над PuN [1030]; 12. P (Pu) над PuN [1200];
 13. P (Pu) над (U, Pu)_xN, (x от 0,20 до 0,80), заштрихованная область [1200];
 14. P (Pu) над PuN [452, 1187]; 15. P (Pu) над (PuN + NpN) [1383].

Оеттинг [1191] дает обзор по термодинамическим свойствам соединений плутония со множеством химических элементов. В частности для энтропии дана величина $S_{298}^{\circ}(\text{PuN}_{(т)}) = 59,4$ э.е.

Пардуе и др. [451] методом Лангмюра в области 1523-1823 К исследовали процесс испарения $\text{PuN}_{(т)}$. Найдена общая скорость испарения $\text{PuN}_{(т)}$. Давление диссоциации $P(\text{N}_2)$, на основании измерения массы образцов, получилось почти на два порядка ниже, чем следует из работ [453, 1185].

Спеар и др. [1185] исследовали давление диссоциации методом Кнудсена при температурах 1740-2300 К. В данной работе считалось, что $\text{PuN}_{(т)}$ испаряется конгруэнтно. Предложено уравнение по суммарному давлению диссоциации $\text{PuN}_{(т)}$ в виде (рис. 55, прямая 5) $\lg P(\text{общ. атм}) = -23000/T + 7,40$.

Кент и др. [450] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1660-1980 К испаряли нитрид плутония состава $\text{PuN}_{0,98(т)}$. Испарение проводилось из вольфрамовых камер Кнудсена. В газовой фазе найдены только ионы Pu^+ и N_2^+ . Содержание ионов PuN^+ составило менее 0,1%. Процесс испарения протекает конгруэнтно по схеме



Давление пара $\text{Pu}_{(\text{r})}$ над $\text{PuN}_{(\text{r})}$ описывается температурной зависимостью (рис. 55, прямая 1) $\lg P(\text{Pu}, \text{атм}) = -21958/T + 6,445$. При испарении смеси ($\text{PuN}_{0,98} + \text{Pu}$) в области температур по 1544-1635 К в работе [450] получена зависимость (рис. 55, прямая 2) $\lg P(\text{Pu}, \text{атм}) = -17309/T + 4,68$. Для энтальпии образования $\text{PuN}_{(\text{r})}$ получена величина $\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{PuN}_{(\text{r})}) = -324$ кДж/моль.

Кампбеллом [1190, 1405] методом ЭДС в интервале 714-1032 К для реакции 23



найдена температурная зависимость энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$, ккал/моль) – $\Delta G_{\text{T}}^{\circ} = 73,8 - 0,0225\text{T}$. С помощью этой зависимости найдена энтальпия образования $\text{PuN}_{(\text{r})}$ $\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{PuN}_{(\text{r})}) = -303$ кДж/моль.

Маркон и др. [453] давление диссоциации $\text{PuN}_{(\text{r})}$ измерили методом Кнудсена при температурах 1670-2270 К. Полученные суммарные давления пара над $\text{PuN}_{(\text{r})}$ для интервала температур 1670-1920 К и 1920-2270 К представлены соответственно выражениями (рис. 55, прямые 6, 7): $\lg P(\text{общ}, \text{атм}) = -23000/T + 7,66$; $\lg P(\text{общ}, \text{атм}) = -16800/T + 4,44$.

Брадбюри и др. [1399] изучали диффузионные взаимодействия между нитридами урана и плутония в температурной области 1420-1690 К.

Сузуки и др. [1200, 1384] для давления пара плутония над $\text{PuN}_{(\text{r})}$ в области температур 1558-1738 К дают зависимость в виде (рис. 55, прямая 12) $\lg P(\text{Pu}, \text{атм}) = -22500/T + 6,74$. Результаты работы [1200] получены сочетанием методов Кнудсена и масс-спектрометрии с увеличением содержания урана в смеси (U,Pu)N, давление пара Pu уменьшается (рис. 55, заштрихованная область 13).

Огава и др. [633, 1194] исследовали испарение плутония и америция из PuN методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием камер Кнудсена в области температур 1400-1800 К. Приведены уравнения давления азота при диссоциации $(\text{Pu}, \text{Am})\text{N}_{1-x}$ в виде (рис. 55, прямая 9): $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -22525/T + 5,97$. Из графических данных по давлению пара плутония работы [633] получены соответствующие величины, которые представлены на рис. 54 (прямая 10).

Накаджима и др. [743, 1383] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1920-2070 К из камер Кнудсена исследовали испарение смеси $\text{PuN}_{(\text{r})} + \text{NpN}_{(\text{r})}$. В масс-спектре найдены $\text{Pu}_{(\text{r})}$ и $\text{Np}_{(\text{r})}$. Парциальное давление $\text{Pu}_{(\text{r})}$ определено в зависимости от температуры и в [743] дано графически. Давление $P(\text{Pu})$ менялось при 1920 К от 10^{-5} атм до 10^{-4} атм при 2070 К (рис. 55, прямая 8). Считали процесс испарения $\text{PuN}_{(\text{r})}$ конгруэнтным, протекающим по реакции



В работе [1383] приведено уравнение зависимости давления пара $\text{Pu}_{(\text{r})}$ при испарении $\text{PuN}_{(\text{r})}$ в виде $\lg P(\text{Pu}, \text{атм}) = -17000/T + 4,02$ (рис. 55 прямая 15).

Тан [511], используя метод теории функционала плотности, рассчитал газофазные структурные параметры и термодинамические функции молекулы PuN_2 . Показано, что молекула PuN_2 не обладает термодинамической устойчивостью.

Кван и др. [521] методом теории функционала плотности определили равновесные геометрические структуры молекул PuN и PuN_2 .

Клавагера-Саррио и др. [233] расчетными методами исследовали геометрические параметры, электронную структуру, колебательные частоты молекулы PuN_2 .

Седмидубский и др. [454] расчетными методами получили энтальпию образования PuN равную $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{PuN}_{(г)}) = -311,9$ кДж/моль. Экспериментальные результаты работ [450, 453, 907, 1185, 1187, 1199, 1200] по давлению пара Pu над PuN удовлетворительно согласуются между собой. Различие результатов в основном обусловлено за счет примесных элементов в образцах $\text{PuN}_{(г)}$.

Система америций-азот

Нитрид америция изучался в ряде работ [1339, 1370, 1371, 1387, 1406].

Испарение Am

Нам не известны работы по определению давления и состава пара над $\text{Am}_{(г,ж)}$.

Диссоциация и испарение нитридов в системе америций-азот

Огава и др. [633] сочетанием методов Кнудсена и масс-спектрометрии в области 1400-1800 К исследовали давление и состав пара над смесью $(\text{Pu}, \text{Am})\text{N}_{1-x}$. В паре найдены атомы $\text{Pu}_{(г)}$, $\text{Am}_{(г)}$ и молекула $\text{N}_{2(г)}$. Получены характеристики испарения, которые объяснены с помощью термодинамической модели $(\text{Pu}, \text{Am})\text{N}_{1-x}$. Согласие расчета с экспериментом подтвердило, что энергия Гиббса образования AmN почти не отличается от энергий Гиббса образования нитридов UN , PuN , LaN . Это позволило из давления пара Am над PuN по II закону оценить энтальпию образования $\text{AmN}_{(г)}$, которая получилась равной -294 кДж/моль при 1600 К.

Давление пара Am и N_2 над смесью $(\text{Pu}, \text{Am})\text{N}_{1-x}$ дано в виде уравнений $\lg P(\text{Am}, \text{атм}) = -17082/T + 2,71$; $\lg P(\text{N}_2, \text{атм}) = -22525/T + 5,97$ (рис. 56, прямые 1, 2).

Равновесная константа K_p реакции 25 для образования нитрида америция (AmN) в нитриде плутония (PuN) получается как $\lg K_p \lg P(\text{Am}) + 1/2 \lg P(\text{N}_2) = 28345/T - 5,698$.



Энтальпия образования AmN из газообразных $\text{Am}_{(г)}$ и $\text{N}_{2(г)}$ равна $\Delta H_{f,г}^{\circ}(\text{AmN}_{(г)}) = -542$ кДж/моль при 1600 К.

В работе [454] расчетными методами получена энтальпия образования $\text{AmN}_{(r)}$ равная $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{AmN}_{(r)}) = -324,8$ кДж/моль.

Потапов [902] провел компьютерное моделирование термодинамических свойств нитрида юрия.

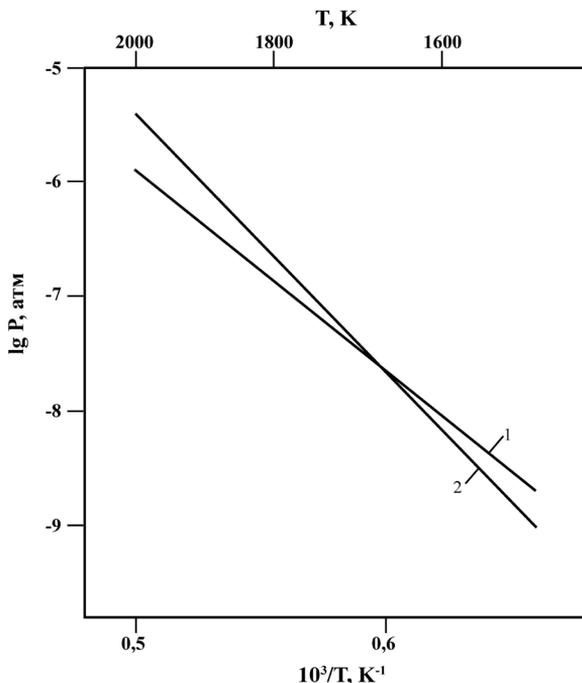


Рис. 56. Температурная зависимость давления пара над системой (Am-N) в (Pu-N): 1. $P(\text{N}_2)$ [633]; 2. $P(\text{Am})$ [633].

Сравнительная характеристика термической стойкости молекул нитридов актиноидов

Процесс испарения нитридов актиноидов происходит в основном с диссоциацией нитридов с образованием в паре атомов $\text{Me}_{(r)}$ и молекул $\text{N}_{2(r)}$. В паре над системами Th-N, U-N найдены молекулы $\text{ThN}_{(r)}$ и $\text{UN}_{(r)}$ на уровне менее $10^{-2}\%$ от молекул $\text{Me}_{(r)}$. В таблице 294 приведены энтальпии образования нитридов актиноидов [454].

Таблица 294. Энтальпия образования актиноидов [454]

| $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| AcN | ThN | PaN | UN | NpN | PuN | AmN |
| -256,8 | -347,9 | -365,3 | -291,0 | -301,3 | -311,9 | -324,6 |

Заключение

Приведенный нами [1289-1294] термодинамический анализ процессов испарения нитридов показал, что большинство элементов таблицы Менделеева образуют химические соединения с азотом как в конденсированном, так и в паровом (газовом) состоянии (см. табл. 295).

Из-за отсутствия в литературе экспериментальных результатов по составу пара и термодинамике испарения нитридов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) невозможно провести сравнительную характеристику летучести и термической стойкости их молекул. По оценкам, над нитридами щелочных металлов при испарении не обнаружено химических соединений в газообразном состоянии, т.е. происходит их полная диссоциация, и в паре присутствуют только атомы металлов и азота. Нитриды щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) при нагревании в вакууме диссоциируют и образуют в паре атомы соответствующих металлов и молекулярного азота.

Нитриды элементов III подгруппы (B, Al, Ga, In, Tl) в основном диссоциируют на N_2 и Me. Над системами Al-N и Ga-N найдены газообразные нитриды $AlN_{(r)}$, $Al_2N_{(r)}$, $Al_{2-2(r)}N_{(r)}$, $GaN_{(r)}$ и $Ga_2N_{2(r)}$, а над B-N с помощью лазерной масс-спектрометрии найдены ионы $B_n N_m^+$ ($n = 1-15$), ($m = 1-8$).

В подгруппе IV (C, Si, Ge, Sn, Pb) азот с углеродом образует в паре C_2N_2 , C_2N , C_3N , CN, N_2 . Пар над системой азот-кремний состоит в основном из Si , Si_2 , Si_3 , Si_4 , N_2 и в малых количествах Si_2N . Нитриды германия, олова и свинца диссоциируют на $Me_{(r)}$ и $N_{2(r)}$.

Азот с элементами V подгруппы (P, As, Sb, Bi) в системах P-N, As-N, Sb-N, Bi-N образует в паре 1) N_2 , P_2 , PN; 2) N_2 , As, AsN; 3) N_2 , Sb, SbN; 4) Bi-N (не изучены).

С элементами VI подгруппы (O, S, Se, Te, Po) азот в паре образует:

1) с кислородом – NO_2 , N_2O , N_3O_2 , N_2O_4 , N_2O_5 ; 2) с серой – SN; 3) с Se, Te и Po азот не образует газообразных нитридов.

Соединения азота с водородом, а также азота с элементами VII подгруппы (F, Cl, Br, I, At) в газообразном состоянии включают: 1) водород с азотом образует ряд газообразных химических соединений: NH, NH_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , HN_3 ; 2) в системе азот-фтор в газообразном состоянии образуются NF_n (где $n = 1-3$), N_2F_2 ; 3) в системе азот-хлор в газообразном состоянии найдены NCl_n (где $n = 1-3$); 4) в системе азот-бром в газообразном состоянии найдены NBr ; 5) в системе азот-йод в газообразном состоянии найдены NI.

Нам не известны работы по исследованию термодинамики испарения в нитридных системах Ag-N, Au-N, Zn-N, Cd-N, Hg-N, над системой Cu-N найдены Cu, CuN^- , CuN_2^- , CuN_3^- , CuN_{10}^- .

В системах Me-N нитриды элементов IV подгруппы (Ti, Zr, Hf) испаряются:

1) над системой Ti-N в виде газообразных атомов, молекул Ti, N_2 , TiN; 2) над системой Zr-N в виде газообразных молекул и атомов $N_{2(r)}$, $Zr_{(r)}$, $ZrN_{(r)}$; 3) над системой Hf-N в виде газообразных атомов и молекул $N_{2(r)}$, $Hf_{(r)}$, $HfN_{(r)}$.

В системах Me-N нитриды элементов V подгруппы (V, Nb, Ta) испаряются в виде:

1) над системой V-N: $N_{2(r)}$, $V_{(r)}$, $VN_{(r)}$; 2) Над системой Nb-N: $N_{2(r)}$, $Nb_{(r)}$, $NbN_{(r)}$; 3) над системой Ta-N: $N_{2(r)}$, $Ta_{(r)}$, $TaN_{(r)}$.

В системах Me-N нитриды элементов VI подгруппы (Cr, Mo, W) испаряются в виде:

1) над системой Cr-N: $N_{2(r)}$, $Cr_{(r)}$, $CrN_{(r)}$; 2) над системой Mo-N: $N_{2(r)}$, $Mo_{(r)}$, $MoN_{(r)}$; 3) над системой W-N: $N_{2(r)}$, $W_{(r)}$, $WN_{(r)}$.

Из соединений углерода с элементами VII подгруппы (Mn, Tc, Re) исследованы только нитриды марганца, которые диссоциируют, образуя в паре $N_{2(r)}$ и $Mn_{(r)}$. Над системой Tc-N найдены $N_{2(r)}$, $Tc_{(r)}$, а над Re-N найдены $N_{2(r)}$, $Re_{(r)}$.

Термодинамические исследования по испарению нитридов железа, кобальта, никеля не проводились. По оценке, они диссоциируют на $N_{2(r)}$ и $Me_{(r)}$. Нам не известны работы по испарению нитридов платиноидов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

В системах Me-N нитриды Sc, Y, La и лантаноидов испаряются с диссоциацией и образованием в паре $Me_{(r)}$, $N_{2(r)}$, а также молекул $MeN_{(r)}$ для элементов Sc, Y, La, Ce.

Нитриды актиноидов в основном диссоциируют на $Me_{(r)}$ и $N_{2(r)}$ (это Th, U, Np, Pu). В системах Th-N, U-N и PuN в паре найдены газообразные нитриды молекул $MeN_{(r)}$.

Таблица 295. Состав парогазовой фазы над нитридами химических элементов периодической таблицы

| Периоды | Группы элементов | | | | | | | | | |
|---------|--|----------------------------|---|---|--|---|---|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
| | | | | | | | 1 H, NH _n (n = 1-3) N ₂ H _n (n = 1-3) | 2 He | | |
| 2 | 3 Li N ₂ | 4 Be N ₂ | 5 B N ₂ B _n N _m ⁺ n = 1-15 m = 1-8 | 6 N ₂ , C ₂ N ₂ CN C ₂ N C ₃ N | 7 N ₂ | 8 NO ₂ N ₂ O N ₂ O ₃ N ₂ O ₄ N ₂ O ₅ | 9 NF _n (n = 1-3) | 10 Ne | | |
| 3 | 11 Na N ₂ | 12 Mg N ₂ | 13 Al Al ₂ N ₂ Al ₃ AlN Al ₂ N N ₂ | 14 Si Si ₂ N N ₂ Si ₂ Si ₃ , Si ₄ | 15 N ₂ PN P ₂ | 16 SN | 17 NCl _n (n = 1-3) | 18 Ar | | |
| 4 | 19 K N ₂ | 20 Ca N ₂ | 21 Sc N ₂ ScN | 22 Ti N ₂ TiN | 23 V N ₂ VN | 24 Cr N ₂ CrN | 25 Mn N ₂ | 26 N ₂ Fe | 27 N ₂ Co | 28 N ₂ , Ni |
| | 29 Cu CuN ⁻ CuN ₂ CuN ₃ CuN ₁₀ ⁻ | 30 Zn | 31 Ga N ₂ Ga ₂ N ₂ GaN | 32 Ge N ₂ | 33 As AsN N ₂ | 34 Se N ₂ | 35 NBr | 36 Kr | | |

| Периоды | Группы элементов | | | | | | | | | |
|---------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
| 5 | 37 Rb N ₂ | 38 Sr N ₂ | 39 Y N ₂ YN | 40 Zr N ₂ ZrN | 41 Nb N ₂ NbN | 42 Mo N ₂ MoN | 43 Tc N ₂ | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd |
| | 47 Ag | 48 Cd | 49 In N ₂ | 50 Sn N ₂ | 51 Sb N ₂ SbN | 52 Te | 53 NI | 54 Xe | | |
| 6 | 55 Cs N ₂ | 56 Ba N ₂ | 57 La N ₂ LaN | 72 Hf N ₂ HfN | 73 Ta N ₂ TaN | 74 W N ₂ WN | 75 Re N ₂ | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt |
| | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl N ₂ | 82 Pb N ₂ | 83 Bi N ₂ | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 90-103 | | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Лантаноиды | 58 Ce N ₂ CeN | 59 Pr N ₂ | 60 Nd N ₂ | 61 Pm | 62 Sm N ₂ | 63 Eu N ₂ | 64 Gd N ₂ | 65 Tb N ₂ | 66 Dy N ₂ | 67 Ho N ₂ |
| Лантаноиды | 68 Er N ₂ | 69 Tm N ₂ | 70 Yb N ₂ | 71 Lu N ₂ | | | | | | |
| Актиноиды | 90 Th N ₂ ThN | 91 Pa | 92 U N ₂ UN | 93 Np N ₂ | 94 Pu N ₂ PuN | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es |
| Актиноиды | 100 Pm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | | | | | |

В таблице 296 приведены энтальпии атомизации и образования газообразных нитридов.

Таблица 296. Энтальпии атомизации и образования газообразных нитридов (ΔH , кДж/моль)

| Газообразный нитрид | $\Delta H^\circ_{\text{ат.0}}$ | $\Delta H^\circ_{\text{г.0}}$ | Газообразный нитрид | $\Delta H^\circ_{\text{ат.0}}$ | $\Delta H^\circ_{\text{г.0}}$ |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Ш В | | | | | |
| BN | 376 | 500 | AlN | 360 | 440 |
| B ₂ N | 930 | | Al ₂ N | 760 | 340 |
| BN ₂ | 836 | | Al ₂ N ₂ | 1400 | |
| B ₃ N | 1410 | | GaN | 920 | |
| BN ₃ | 1580 | | Ga ₃ N ₃ | 1680 | |
| B ₂ N ₂ | 733 | | | | |
| B ₃ N ₃ | 964 | | InN | 830 | |
| B ₄ N ₄ | 1020 | | In ₃ N ₃ | 1600 | |
| BN ₄ | 1920 | | TiN | 730 | |

Продолжение таблицы 296

| Газообразный нитрид | $\Delta H^\circ_{\text{ат},0}$ | $\Delta H^\circ_{\text{г},0}$ | Газообразный нитрид | $\Delta H^\circ_{\text{ат},0}$ | $\Delta H^\circ_{\text{г},0}$ |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| IV B | | | | | |
| CN | 744 | 439 | SiN | 430 | |
| NCN | 1354 | 301 | Si ₂ N | 980 | |
| CNN | 1254 | 401 | Si ₃ N | 1300 | 510 |
| CNC | 1242 | 652 | | | |
| CCN | 1292 | 602 | | | |
| C ₂ N ₂ | 2057 | 309 | | | |
| C ₃ N | 740 | | | | |
| C ₄ N | 807 | | | | |
| C ₅ N | 556 | | | | |
| V B | | | | | |
| PN | 620 | 190 | SbN | 467 | 260 |
| AsN | 560 | 196 | | | |
| VI B | | | | | |
| NO | 626 | 91 | N ₂ O ₄ | 1900 | 20 |
| NO ₂ (20 + N) | 930 | 40 | N ₂ O ₅ | 2150 | 13 |
| NO ₂ (0 + 2N) | 1100 | 80 | NS | 480 | 280 |
| N ₂ O ₃ | 1590 | 90 | | | |
| VII B | | | | | |
| NF | 290 | 258 | NCl | 259 | |
| NF ₂ | 588 | 37 | NCl ₂ | 539 | |
| NF ₃ | 830 | -130 | NCl ₃ | 920 | |
| N ₂ F ₂ | 1030 | 70 | BrN | 280 | |
| N ₂ F ₄ | 1260 | -20 | IN | 161 | |
| IV A | | | | | |
| TiN | 514 | 426 | HfN | 589 | 502 |
| ZrN | 560 | 516 | | | |
| V A | | | | | |
| VN | 485 | 502 | TaN | 606 | 645 |
| NbN | 577 | 615 | | | |
| VI A | | | | | |
| CrN | 401 | 468 | WN | 564 | 757 |
| MoN | 493 | 648 | | | |
| Лантаноиды | | | | | |
| SrN | 468 | 380 | LaN | 481 | 334 |
| YN | 481 | 380 | | | |
| Актиноиды | | | | | |
| ThN | 576 | 470 | PuN | 468 | |
| UN | 527 | | | | |

Литература

1. *Stefan M.J.* Versuche über die Verdampfung // Ber. Kaiser. Akad. Wiss. Wein, Abt. 2. 1873. Bd. 68, № 15. S. 385–390.
2. *Hertz H.I.* Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume; Über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes // Ann. Phys. und Chem. 1882. Bd. 17, № 10. S. 177–180.
3. *Meyer C.* Kinetic theory of gas // German ed. 1899. P. 82–90.
4. *Knudsen M.* Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Rohren // Ann. Phys. 1909. Bd. 28, № 1. S. 75–79.
5. *Langmuir I.* Chemical reactions at very low pressures. 1. The clean-up of oxygen in a tungsten lamp // J. Amer. Chem. Soc. 1913. Vol. 35, № 2. P. 105–108.
6. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР. 1961. 396 с.
7. *Исакова Р.А.* Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1968. 230 с.
8. *Казенас Е.К., Чижииков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука. 1976. 342 с.
9. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия. 1976. 152 с.
10. *Margrave J.L.* Mass spectrometry in inorganic chemistry // N.Y. 1978. 130 p.
11. *Hastie J.* High temperature vapors // N.Y. 1975. 140 p.
12. *Margrave J.L.* The characterization of high temperature vapors // N.Y. 1967. 150 p.; Adv. High Temp. Chem. 1967. Vol. 1; 1969. Vol. 2; 1971. Vol. 3; 1971. Vol. 4.
13. *Hastie J.W.* Characterization of high temperature vapors and gases // Wash. (D.C.). 1979.
14. *Новоселова А.В., Пашикин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. 110 с.
15. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ. 1985. 208 с.
16. *Семенов Г.А., Столярова В.А.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука. 1990. 300 с.
17. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука. 1977. 501 с.
18. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука. 2004. 551 с.
19. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ. 2008. 475 с.
20. *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgy. 1976. 558 с.
21. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наукова думка. 1969. 380 с.
22. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния (Тензиметрические исследования гетерогенных равновесий). Л.: Химия. 1970. 298 с.
23. *Болгар А.С., Литвиненко В.Ф.* Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка. 1980. 283 с.
24. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова думка. 1979. 373 с.
25. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения нитридов. М.: Наука. 2020. 450 с.
26. *Куликов И.С.* Термодинамика карбидов и нитридов. М.: Metallurgy. 1988. 320 с.
27. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Вейц И.В. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. М.: Наука. 1978–1982. Т. 1–4.

28. *Clausing P.* Uber die Stromung sehr verdunhter Gase durh Rohren von beliebiger Lang // *Ann. Phys.* 1932. Bd. 12, № 8. S. 961–966.
29. *Iczkowski R.P., Margrave J.L., Robinson S.M.* Effusion of gases through conical orifices // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, No. 2. P. 229–233.
30. *Margrave J.L., Sthapitanonda P.* Gaseous metal nitrides. I. Theoretical dissociation energies for diatomic nitrides // *J. Phys. Chem.* 1955. 59. № 12. P. 1231–1232.
31. *Prout E.G., Liddiard V.C.* The thermal decomposition of lithium azide // *Inorg. and Nucl. Chem.* 1973. 35. № 7. P. 2183–2193.
32. *Yonco R. M., Veleckis E., Maroni V.A.* Solubility of nitrogen in liquid lithium and thermal decomposition of solid Li_3N // *J. Nucl. Mater.* 1975. 57. № 3. P. 317–324.
33. *Drowart J., Coldfinger P., Detry D., Rickert H., Keller H.* Mass-spectrometric study of the equilibria in sulphur vapour generated by an electrochemical Knudsen cell // *Adv. Mass Spectrom.* 1968. Vol. 4. P. 499–510.
34. *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники. М.: Мир. 1964. 715 с.
35. *Pottie R.F.* Cross section for ionization by elements. I. Absolute ionization cross section of Zn, Cd and Te_2 . II. Comparison of theoretical with experimental values for atoms and molecules // *J. Chem. Phys.* 1966. 44. № 3. P. 916–922.
36. *Mann J.B.* Ionization cross section of the elements calculated from meansquare radii of atomic orbitals // *J. Chem. Phys.* 1967. 46. № 5. P. 1646–1651.
37. *Gokcen N.A.* Diffusional processes in Knudsen cells // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, № 10. P. 3538–3543.
38. *Хирс Д., Паунд Г.* Испарение и конденсация. М.: Metallurgy. 1966. 240 с.
39. *Otvos J.W., Stivenson D.P.* Cross-section of molecules for ionization by electrons // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78, No. 3. P. 546–548.
40. *Yates R.E., Greenbaum M.A., Farber M.* The thermodynamic and physical properties of beryllium compounds. VI. The heat of formation of beryllium nitride // *J. Phys. Chem.* 1964. 68. No. 9. P. 2682–2686.
41. *Hoening C.L., Searcy A.W.* Vapor Pressure and Evaporation Coefficient Studies of the Beryllium Nitride (Be_3N_2) Decomposition Reaction // *International Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology.* 1964. Vol. 10, No. 13. P. 279.
42. *Hoening C.L.* Vapor pressure and evaporation coefficient studies of stannic oxide, zinc oxide and beryllium nitride // *Diss. Abstrs.* 1965. 25. No. 10. P. 5549.
43. *Hoening C.L., Searcy A.W.* Vapor pressure, enthalpy, evaporation coefficient, and enthalpy of activation of the beryllium nitride (Be_3N_2) decomposition reaction // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. 50. No. 9. P. 460–466.
44. *Болгар А.С.* Химия и физика нитридов. Киев: Наукова думка. 1968. 151 с.
45. *Lipski J.* Uber Synthese des Ammoniaks aus den Elementen // *J. Elektrochem.* 1909. 15. № 7. S. 189–206.
46. *Fichter F., Scholly C.* Das Verhalten von Magnesiumnitrid gegenüber Kohlenoxyd und Kohlendioxyd // *Helv. chim. acta.* 1920. 3. No. 2. S. 298–304.
47. *Жуков И.И.* Исследования в области азотистых и водородистых металлов // *Изв. Ин-та физ.-хим. анализа.* 1926. 3. № 1. С. 14–41.
48. *Hagg G.* XI. Zum Kristallbau des Magnesiumnitrids, Mg_3N_2 // *J. Kristallogr.* 1930. 74. № 1. S. 95–99.
49. *Laffitte. M.P., Elchardus E., Grandadam P.* Recherches sur la nitruration du magnesium et de l'aluminium // *Rev. Ind. Minerale.* 1936. No. 375. P. 861–867.
50. *Mitchell D.W.* Heat contents and heat of formation of magnesium nitride high temperature measurements // *Ind. and Eng. Chem.* 1949. Vol. 41, No. 9. P. 2027–2031
51. *Hildenbrand D.L., Theard L.P.* ASTIA Unclassified Report 258410 Aeronutronic Report U-1274, Newport Beach, Calif., 1961.

52. *Soulen J.R., Sthapitanonda P., Margrave J.L.* Vaporization of inorganic substances: B_2O_3 , TeO_2 and Mg_3N_2 // *J. Phys. Chem.* 1955. 59. No. 1. P. 132–136.
53. *Blank B.A.H., Searcy A.W.* The rate of sublimation of magnesium nitride from effusion cells and from free surfaces in vacuo and in argon and nitrogen gases // *J. Phys. Chem.* 1968. 72. No. 6. P. 2241–2243.
54. *Coyle R.T., Searcy A.W.* The anomalous vaporization behavior of magnesium nitride // *High Temp. Sci.* 1973. No. 5. P. 335–348.
55. *Mentrel R.C.* Untersuchungen uber das bariumammonium // *Chem. Central-Blatt.* 1903. 1. № 5. S. 276–277.
56. *Kraus C.A., Hurd C.R.* Equilibria in systems involving calcium, hydrogen and nitrogen // *Amer. Chem. Soc.* 1923. 45. № 11. P. 2559–2574.
57. *Blair R.C., Munir Z.A.* Vapor pressure and heats of sublimation of calcium nitride // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72, No. 7. P. 2434–2437.
58. *Эллиот П.П.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. 1970. Т. 1. 454 с.; Т. 2. 472 с.
59. *Ария С.М., Прокофьева Е.А., Матвеева И.И.* Исследование нитридов металлов. II. Субнитриды стронция и бария // *Журн. общ. химии.* 1955. 25. № 4. С. 634–638.
60. *Ария С.М., Прокофьева Е.А.* Исследование нитридов металлов. III. Диаграмма состояний системы Ва-N в области высоких давлений // *Журн. общ. химии.* 1955. 25. № 5. С. 849–851.
61. *Фесенко В.В.* Термодинамические свойства и поведение нитрида бора при высоких температурах // *Порошковая металлургия.* 1961. № 4. С. 80–84.
62. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под редакцией академика Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. Т. 1. 991 с.; 1997. Т. 2. 1023 с.; 2000. Т. 3, книга 2. 448 с.; 2001. Т. 3, книга 1. 872 с.
63. *Казенас Е.К., Астахова Г.К., Пенкина Т.Н.* К вопросу об оценке скорости испарения металлов. *Металлы.* 1998. № 1. С. 33–40.
64. *Wise S.S., Margrave J.L., Feder H.M., Hubbard W.N.* Fluorine bomb calorimetry. XVI. The enthalpy of formation of boron nitride // *J. Phys. Chem.* 1966. 70. № 1. P. 7–10.
65. *Марков В.Ю., Болталино О.В., Сиродов Л.Н.* Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации фуллеренов // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75, № 1. С. 5–18.
66. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / Перевод с англ. М.: Металлургия. 1965. 240 с.
67. *Keesom W.H., Bijl A.* Determination of the vapour pressures of liquid nitrogen below one atmosphere and of solid nitrogen the boiling point and triple point of nitrogen // *Physica.* 1937. Vol. 6, No. 4. P. 305–310.
68. *Michels A., Wassenaar T., Graaff W. De, Prins Chr.* Vapour pressure of liquid nitrogen // *Physica.* 1953. Vol. XIX, No. 1–2. P. 26–28.
69. *Weber L.A.* Some vapor pressure and P, V, T data on nitrogen in the range 65 to 140 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1970. Vol. 2, No. 6. P. 839–846.
70. *Wagner W.* New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations // *Cryogenics.* August 1973. Vol. 13, No. 7. P. 470–482.
71. *El Hadi Z.E.H.A., Dorrepaal J.A., Durieux M.* Pressure-volume isotherms of hydrogen gas between 19 and 23°K // *Physica.* 1969. Vol. 41, № 2. P. 320–331.
72. *Slade R.E., Higson G.I.* The dissociation of some nitrides // *J. Chem. Soc. Trans.* 1919. 115. № 2. P. 215–216.
73. *Hoch M., White D.* The vaporization of boron nitride and aluminium nitride: ASTIA Unclassified rep., 142616 // Columbus: Ohio state univ. 1956. 24 p.

74. Акишин П.А., Ходеев Ю.С. Масс-спектрометрическое изучение состава пара над нитридами циркония, титана и бора // Журн. неорганической химии. 1962. 7. № 4. С. 941–942.

75. Schissel P.O., Williams W.S. Mass spectrometer study of the vaporization of certain refractory compounds // Bull. Amer. Phys. Soc. 1959. Vol. 4. Sess. CA. P. 139.

76. Dreger L.H., Dadape V.V., Margrave J.L. Sublimation and decomposition studies on boron nitride and aluminum nitride // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66, № 8. P. 1556–1559.

77. Hildenbrand D.L., Hall W.F. The vaporization behavior of boron nitride and aluminum nitride // J. Phys. Chem. 1963. 67. No. 4. P. 888–893.

78. Болгар А.С., Гордиенко С.П., Рыклис Э.А., Фесенко В.В. Исследование испарения нитридов бора, алюминия и галлиягаллия. (В кн.: Химия и физика нитридов). Киев: Наукова думка. 1968. С. 151–156.

79. Душин Ю.А., Дмитриев А.В. Диссоциация нитрида бора в газовом потоке // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. 4. № 9. С. 1596–1598.

80. Сычев В.В., Оболончик В.А., Ткаченко Ю.Г., Дроздова С.В. Термическая диссоциация дисульфидов и диселенидов молибдена, вольфрама, ниобия и нитрида бора в гелии // Порошковая металлургия. 1971. № 9. С. 80–84.

81. Lorenz R., Woolcock J. Zur Kenntnis der Zersetzungsdruche von Nitriden // Z. anorg. und allg. Chem. 1928. 176. № 4. S. 298–304.

82. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties // Washington: Gov. print. off. 1928. 264 p. (U. S. Bur. Stand, techn. note; 270–3).

83. Johnson W.C., Parson J.B., Grew M.C. Nitrogen compounds of gallium // J. Phys. Chem. 1932. 36. No. 10. P. 2651–2654.

84. Sime R.J., Margrave J.L. Gaseous metal nitrides. II. The vapor pressure of GaN (s) and evidence for a complex gaseous nitride // J. Phys. Chem. 1956. 60. No. 6. P. 810–811.

85. Lorenz M.R., Binkowski B.B. Preparation, stability, and luminescence of gallium nitride // J. Electrochem. Soc. 1962. 109. No. 1. P. 24–26.

86. Фесенко В.В., Болгар А.С. Испарение тугоплавких соединений. М.: Металлургия. 1966. 180 с.

87. Гордиенко С.П., Самсонов Г.В., Фесенко В.В. О составе пара над нитридом галлия // Журн. физ. химии. 1964. 38. № 12. С. 2974–2975.

88. Schoonmaker R.C., Buhl A., Lemley J. Vaporization catalysis. The decomposition of gallium nitride // J. Phys. Chem. 1965. 69. No. 10. P. 3455–3460.

89. Munir Z.A., Searcy A.W. Activation energy for the sublimation of gallium nitride // J. Chem. Phys. 1965. 42. No. 12. P. 4223–4228.

90. Thurmond C.D., Logan R.A. The equilibrium pressure of N₂ over GaN // J. Electrochem. Soc. 1972. 119. No. 5. P. 622–626.

91. Groh R., Gerey G., Bartha L., Pankove J.I. On the thermal decomposition of GaN in vacuum // Phys. status solidi (a). 1974. 26. No. 1. P. 353–357.

92. Комлев Г.А. Об определении давления насыщенного пара эффузионным методом // Журн. физ. химии. 1964. 38. № 11. С. 2747–2750.

93. Mac Chesney J.B., Bridenbaugh P.M., O'Connor P.B. Thermal stability of indium nitride at elevated temperatures and nitrogen pressures // Mater. Res. Bull. 1970. 5. No. 9. P. 783–791.

94. Воробьев А.М., Евсеева Г.В., Зенкевич Л.В. Исследование термодинамических свойств нитрида индия // Журн. физ. химии. 1971. 45. № 10. С. 2650–2651.

95. Samsonov G.V., Andreeva A.F., Bolgar A.S., Gordienko S.P. Methods of ore preparation and properties of indium nitride deposits // In: The Third Int. conf. chem. vapor depositon. Utah, 1972. P. 194–199. (Proc. Amer. Nucl. Soc.).

96. Воробьев А.М., Евсеева Г.В., Зенкевич Л.В. О термодинамических свойствах нитрида индия InN // Журн. физ. химии. 1973. 47. № 11. С. 2885–2886.

97. Brandt O., Yang H., Ploog K.H. Surface kinetics of zinc-blende (001) GaN // Physical Review B. 1996. Vol. 54, No. 7. P. 4432–4435.

98. Апин А.Я., Лебедев Ю.А., Нефедова О.И. Реакции азота при взрыве // Журн. физ. химии. 1958. Т. XXXII, No. 4. С. 821–823.

99. Гордиенко С.П., Феночка Б.В. Термодинамические свойства нитридов элементов IIIA подгруппы периодической системы // Порошковая металлургия. 1981. № 6. С. 75–77.

100. Peshek T.J., Angus J.C., Kash K. Experimental investigation of the enthalpy, entropy, and free energy of formation of GaN // Journal of Crystal Growth. 2008. No. 311. P. 185–189.

101. Jacob K.T., Rajitha G. Discussion of enthalpy, entropy and free energy of formation of GaN // Journal of Crystal Growth. 2009. No. 311. P. 3806–3810.

102. Ambacher O., Brandt M.S., Dimitrov R., Metzger T., Stutzmann M., Fischer R.A., Miehr A., Bergmaier A., Dollinger G. Thermal stability and desorption of group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Technol B. 1996. Vol. 14, No. 6. P. 3532–3542.

103. Brazier C.R., Bernath P.F. Laser spectroscopy of calcium and strontium monoazide free radical // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88, No. 4. P. 2112–2116.

104. Leitner J., Strejc A., Sedmidubsky D., Ruzicka K. High temperature enthalpy and heat capacity of GaN // Thermochimica acta. 2003. Vol. 401, No. 2. P. 169–173.

105. Liu Liang. Sichuan shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban // J. Sichuan Norm. Univ. Natur. Sci. 2009. Vol. 32, No. 4. P. 493–497.

106. Гуда А.А., Мазалова В.Л., Яловега Г.Э., Солдатов А.В. Анализ локальной атомной структуры наночастиц нитрида алюминия // Поверхности. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2009. № 6. С. 52–55.

107. Толстогузов А.Б. Многослойные тонкопленочные покрытия на основе нитридов хрома и алюминия: сравнительный послойный анализ методами масс-спектрометрии вторичных ионов и оптической эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом // Масс-спектрометр. 2009. 6. № 3. С. 226–232.

108. Niewa Rainer, Rau Dieter, Wasylus Aron, Meier Katrin, Hanfland Michael, Wessel Michael, Dronskowski Richard, Dzivenko Dmytro A., Riedel Ralf, Schwarz Ulrich. High-pressure, high-temperature, single-crystal growth, ab initio electronic structure calculations, and equation of state of ϵ -Fe₃N_{1+x} // Chem. Mater. 2009. 21. No. 2. P. 392–398.

109. Pehlke R.D., Elliott J.F. High-temperature thermodynamics of the Silicon, Nitrogen, Silocon-nitride system // Transactions of the metallurgical society of aime. 1959. Vol. 215. October. P. 781–785.

110. Бурyleв Б.П. Растворимость углерода в расплавленных металлах пятого периода // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1963. № 11. С. 17–21.

111. Vajenine Grigori V. Plasma-assisted synthesis and properties of Na₃N // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, No. 13. P. 5146–5148.

112. Caldwell K.A., Giblin D.E., Gross M.L. High-Energy Collisions of Fullerene Radical Cations with Target Gases: Capture of the target gas and Charge stripping of C₆₀⁺, C₇₀⁺ and C₈₄⁺ // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, No. 10. P. 3745–3756.

113. Jander W. Reaktionen im festen Zustande bei hoheren Temperaturen. I. Mitterlung: Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen // Z. anorg. und allg. Chem. 1927. 163. № 1/2. S. 10–30.

114. Hincke W.B., Brantley L.R. The high-temperature equilibrium between silicon nitride, silicon and nitrogen // J. Amer. Chem. Soc. 1930. 52. No. 1. P. 48–52.

115. Кулешов И.М. О термической устойчивости нитрида кремния // Журн. неорганической химии. 1959. 4. № 2. С. 488–491.
116. Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах / Перевод с нем. М.: Металлургия. 1980. 712 с.
117. Wolff E.G., Alcock C.B. The volatilization of high-temperature materials in vacuum // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1962. Vol. 61, No. 10. P. 667–684.
118. Hoch M., Jamison W.E. Condensation coefficient of Si_3N_4 // Columbus: Ohio state univ. 1967. 67 p. (Techn. rep. AFMI-TR-67-253).
119. Zmbov K.F., Margrave J.L. Mass spectrometric evidence for the gaseous Si_2N molecule // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, No. 10. P. 2492–2493.
120. Рыклис Э.А., Болгар А.С., Фесенко В.В. Исследование испарения и термодинамических свойств нитрида кремния // Порошковая металлургия. 1969. № 1. С. 92–96.
121. Hoch M., Sakai T., Ramakrishnan D. Research to measure the evaporation and condensation coefficient on certain refractory compounds // Columbus: Ohio state univ. 1969. 46 p. (Techn. rep.; AFML-TR-69-115).
122. Забрускова Т.И., Гузман И.Я., Дмитриев И.А. Исследование стабильности оксинитрида кремния при высокой температуре // Огнеупоры. 1972. № 2. С. 52–55.
123. Cottrell T.L. Strengths of chemical bonds // 2nd ed. London: Butterworth publ. 1958. 216 p.
124. Batha H.D., Whitney E.D. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of Si_3N_4 // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. Vol. 56, No. 6. P. 365–369.
125. Гордиенко С.П., Феночка Б.В. Давление пара нитрида индия // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51, № 2. С. 530–531.
126. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов // М.: Металлургия. 1973. 760 с.
127. Morey G.H., Johnson W.C. Nitrogen compounds of germanium. II. Equilibrium in the system $\text{Ge-NH}_3\text{-Ge}_3\text{N}_4\text{-H}_2$. The dissociation of germanium nitride // J. Amer. Chem. Soc. 1932. Vol. 54, No. 9. P. 3603–3610.
128. Рыклис Э.А., Болгар А.С., Лютая М.Д., Фесенко В.В. Исследование испарения нитрида германия // Порошковая металлургия. 1968. № 2. С. 64–67.
129. Фесенко В.В., Болгар А.С., Рыклис Э.А. Исследование испарения и термодинамических свойств нитридов германия, кремния и титана // In: The First int. conf. calorimetry and thermodynamics, Warsaw, Aug. 31–Sept. 4, 1969. Warsaw, 1969. F–5. P. 1–8.
130. Воробьев А.М., Евсеева Г.В., Зенкевич Л.В. Исследование термодинамических свойств нитрида германия Ge_3N_4 // Журн. физ. химии. 1973. 47. № 12. С. 3010–3012.
131. Logan R.A., Thurmond C.D. Heteroepitaxial thermal gradient solution growth of GaN // J. Electrochem. Soc. 1972. Vol. 119, No. 12. P. 1727–1735.
132. Huffman E.O., Tarbuton G., Elmore K.I., Cate W.E., Walters H.K., Elmore G.V. Synthesis of phosphorus nitrides // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, No. 24. P. 6239–6243.
133. Uy O.M., Kohl F.J., Carlson K.D. Dissociation energy of PN and other thermodynamic properties of the vaporization of P_3N_5 // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72, No. 5. P. 1611–1616.
134. Гордиенко С.П., Миллер Т.Н., Серебрякова Т.И., Феночка Б.В., Балт-каула А.А. Испарение нитрида фосфора P_3N_5 // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Хим. 1972. № 4. С. 395–399.
135. Гордиенко С.П., Миллер Т.Н., Серебрякова Т.И., Феночка Б.В., Балт-каула А.А. Состав пара оксинитрида фосфора // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1972. № 4. С. 400–401.
136. Andrews L., Hassanzadeh P., Burkholder T.R., Martin J.M.L. Reactions of pulsed laser produced boron and nitrogen atoms in a condensing argon stream // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, No. 2. P. 922–931.

137. *Hahn H., Juza R.* Untersuchungen über die Nitride von Cadmium, Gallium, Indium und Germanium Metallamide und Metallnitride. VIII. Mitteilung // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1940. Band 244, No. 2. P. 111–124.

138. *Thompson C.A., Andrews L., Davy R.D.* Reactions of beryllium species with N_2 : infrared spectra and quantum chemical calculations of beryllium dinitrogen complexes in solid argon and nitrogen // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, No. 20. P. 7913–7924.

139. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука. 1974. 352 с.

140. *Maruska H.P., Tietjen J.J.* The preparation and properties of vapor deposited single-crystalline GaN // Applied physics letters. 1969. Vol. 15, No. 10. P. 327–329.

141. *Neugebauer C.A., Margrave I.L.* The heat of formation of aluminium nitride // Z. anorg. und allg. Chem. 1957. Vol. 290, No. 1/2. P. 82–86.

142. *Furtado M., Jacob G.* Study on the influence of annealing effects in GaN VPE // Journal of Crystal Growth. 1983. Vol. 64. P. 257–267.

143. *Zetterstrom R.B.* Letter Synthesis and Growth of Single Crystals of Gallium Nitride // J. Mater. Science. 1970. Vol. 5, No. 12. P. 1102–1104.

144. *Wise S.S., Margrave J.L., Altman R.L.* The heat content of boron at high temperatures // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, No. 7. P. 915–917.

145. *Unland J., Onderka B., Davydov A., Schmid-Fetzer R.* Thermodynamics and Phase Stability in the Ga-N System // Journal of Crystal Growth. 2003. Vol. 256. P. 33–51.

146. *Ranade M.R., Tessier F., Navrotsky A., Leppert V.J., Risbud S.H., DiSalvo F.J., Balkas C.M.* Enthalpy of Formation of Gallium Nitride // Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, No. 17. P. 4060–4063.

147. *Zieborak-Tomaszkiewicz I.* Some thermodynamic aspects of nitrides in materials science. Fluorine bomb calorimetry study // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. Vol. 83, No. 3. P. 611–615.

148. *Madar R., Jacob G., Hallais J., Fruchart R.* High pressure solution growth of GaN^+ // J. of Crystal Growth. Holland Publishing Company. 1975. Vol. 31. P. 197–203.

149. *Karpinski J., Jun J., Porowski S.* Equilibrium pressure of N_2 over GaN and high pressure solution growth of GaN // Journal of Crystal Growth. North-Holland, Amsterdam. 1984. Vol. 66, No. 1. P. 1–10.

150. *Karpinski J., Porowski S.* High pressure thermodynamics of GaN // Journal of Crystal Growth. North-Holland, Amsterdam. 1984. Vol. 66, No. 1. P. 11–20.

151. *Jacob K.T., Singh S., Waseda Y.* Refinement of thermodynamic data on GaN // J. Mater. Res. Dec. 2007. Vol. 22, No. 12. P. 3475–3483.

152. Демиденко А.Ф., Кощенко В.И., Сабанова Л.Д., Гран Ю.М. Низкотемпературная теплоемкость, энтропия и энтальпия нитридов алюминия и галлия // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 6. С. 1585.

153. Кощенко В.И., Демиденко А.Ф., Сабанова Л.Д., Ячменев В.Е., Гран Ю.М., Радченко А.Ф. Температурная зависимость термодинамических свойств нитрида галлия в интервале 5–300° К // Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 9. С. 1686–1687.

154. *Danilchenko B.A., Paszkiewicz T., Wolski S., Jezowski A., Plackowski T.* Heat capacity and phonon mean free path of wurtzite GaN // Appl. Phys. Lett. 2006. 89. P. 061901–061903.

155. *Johnson W.C., Parsons J.B., Crew M.C.* Nitrogen compounds of gallium III. Gallic Nitride // J. Phys. Chem. 1932. Vol. 36. P. 2651–2654.

156. *Wu C.H.* Die massenspektrometrische Bestimmung der Bildungswärme und die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von EuN , BN und AlN // Kernforschungsanlage Jülich, Gesellschaft mit beschränkter Haftung. Institut für Physikalische Chemie. 1971. Jul-739-PC. Marz. P. 1–60.

157. Gross P., Hayman C., Stuart M.C. Halogen combustion calorimetry of refractory compounds. The heats of formation of boron nitride and boron fluoride // Proc. Brit. Ceram. Soc. 1967. No. 8. P. 39–50.
158. Dworkin A.S., Sasmor D.J., Van Artsdalen E.R. The thermodynamics of boron nitride; low-temperature heat capacity and entropy heats of combustion and formation // The Journal of Chemical Physics. May, 1954. Vol. 22, No. 5. P. 837–842.
159. Jonest R.D., Rose K. Thermal stability of InN // J. Phys. Chem. Solids. 1987. Vol. 48, No. 6. P. 587–590. Printed in Great Britain.
160. L'vov B.V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of GaN // Thermochimica acta. 2000. Vol. 360, No. 1. P. 85–91.
161. Slanina Z., Martin J.M.L., Francois J-P., Gijbels R. The structure, energetics and harmonic vibrations of B₃N // Chemical Physics Letters. 1993. Vol. 201, No. 1, 2, 3, 4. P. 54–58.
162. Hahn H., Juza R. Uber die Nitride der Metalle der ersten Nebengruppen des periodischen Systems. Metallamide und Metallnitride. X. Mitteilung // Z. anorg. und allg. Chem. 1940. Vol. 244, No. 2. P. 133–148.
163. Morimoto Y. Few characteristics of epitaxial GaN-etching and thermal decomposition // J. ElectroChem. Soc. 1974. Vol. 121. P. 1383–1384.
164. Furtado M., Jacob G. Study of the influence of annealing effects in GaN VPE // Journal of Crystal Growth. 1983. Vol. 64, No. 2. P. 257–267.
165. Grzegory I., Jun J., Krukowski St., Bockowski M., Porowski S. Crystal grown of III-N compounds under high nitrogen pressure // Phisica B. 1993. Vol. 185. P. 99–102.
166. Davydov A., Anderson T. III-V Nitride Materials and Processes III, ECS. Boston. 1988. P. 38.
167. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, 2nd ed. VCH: Weinheim. 1993. P. 597.
168. Glushko V.P. Termicheskie Konstanty Veshchestv. VINITI. Moscow. 1971. Vol. V. P. 158. 1972. Vol. VI. P. 132.
169. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I.; Bailey S.M., Schumm R.H. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties; NBS Technological Note 270-3; National Bureau of Standards: Washington, DC. 1968. P. 264.
170. Kubaschewski O., Alcock C.B. Metallurgical Thermodynamics, Sth ed. Pergamon: Oxford. 1979.
171. Глушко В.П. Термодинамические константы веществ в 10-и томах // 1971. Т. 5. С. 198.
172. Марина Л.И., Нашельский А.Я. Оценка некоторых термохимических констант соединений A^{III}B^V // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43, № 7. С. 1723–1727.
173. Itagaki K., Yamaguchi K. High temperature heat contents of III-V semiconductor systems // Thermochimica acta. 1990. Vol. 163. P. 1–12.
174. Leitner J., Stejskal J., Vonka P. Thermodynamic aspects of the GaN deposition from the gaseous phase // Materials Letters. 1996. Vol. 28. P. 197–201.
175. Herm R.R., Herschbach D.R. Molecular beam kinetics: reactions of alkali atoms with NO₂ and CH₃NO₂ // J. Chemical Physics. 1970. Vol. 52, No. 11. P. 5783–5792.
176. Mitsuho Yo., Eiji O. Molecular mechanics calculations of giant- and hyperfullerenes with icosahedral symmetry // Fullerene Sci. and Technol. 1993. Vol. 1, No. 1. P. 55–74.
177. Edgar J.H. Properties of Group III Nitrides. EMIS Datareview Series II. Edgar J.H. Ed. Inspec: London. 1993. P. 33.
178. Grzegory I., Bockowski M., Jun J., Figurny P. On the liquidus curve for GaN // High Pressure Research: An International Journal. 1991. Vol. 7. P. 284–286.

179. Holden R.B., Speiser R., Johnston H.L. The Vapor Pressures of Inorganic Substances. I. Beryllium. Vapor pressure of beryllium // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 3897–3899.

180. Karpinski J., Porowski S., Miotkowska S. High pressure vapor growth of GaN // Journal of Crystal Growth. North-Holland Publishing Company. 1982. Vol. 56, № 1. P. 77–82.

181. Herrick C. Vapor Pressure of Liquid Indium // Transactions of the metallurgical society of aime. 1964. Vol. 230, No. 6. P. 1439–1442.

182. JANAF thermochemical tables // Ed. D. R. Stull. Midland: Dow chem. co. 1966. 378 p.; JANAF thermochemical tables // Ed. D. R. Stull. Midland: Dow chem. co. 1965. 945 p.; JANAF thermochemical tables // Ed. D. R. Stull. Midland: Dow chem. co. 1968.; JANAF thermochemical tables // J. Phys. Chem. Ref. 1985. Vol. 14. Suppl. 1. P. 1583.

183. Helden G., Hsu M.T., Kemper P.R., Bowers M.T. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95, No. 5. P. 3835–3837.

184. Huang Y., Gilson F.R., Butler I.S. High-pressure Infrared Spectroscopic Study of Buckminsterfullerene, C₆₀ // J. Phys. Chem. 1991. 95. No. 15. P. 5723–5725.

185. Lichtenberger D.I., Remppe M.E., Gogosha S.B. The He I valence photoelectron spectrum of C₇₀ in the gas phase // Chemical Physics Letters. 16 October 1992. Vol. 198, No. 5. P. 454–460.

186. Wakabayashi T., Achiba Y. A model for the C₆₀ and C₇₀ growth mechanism // Chemical Physics Letters. 13 March 1992. Vol. 190, No. 5. P. 465–469.

187. Chaur Manuel N., Melin Frederic, Athans Andreas J., Elliot Bevan, Walker Kenneth, Holloway Brian C., Echevoyen Luis. The influence of cage size on the reactivity of trimetallic nitride metallofullerenes: a mono- and bis-methanoadduct of and a monoadduct of Gd₃N@C₈₀ and a monoadduct of Gd₃N@C₈₄ // Chem. Commun. 2008. No. 23. P. 2665–2667.

188. Василенко Р.Л., Гончаров А.В., Гугля А.Г., Карпуть С.Г., Литвиненко М.Л. О механизме формирования V-N-покрытий в условиях бомбардировки ионами азота // Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт». Харьков. Украина. Прверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2008. № 11. С. 81–87.

189. Schwarz Ulrich, Wosylus Aron, Wessel Michael, Dronskowski Richard, Hanfland Michael, Rau Dieter, Niewa Rainer. High-pressure-high-temperature behavior of ζ-Fe₂N and phase transition to ε-Fe₃N_{1,5} // Eur. J Inorg. Chem. 2009. No. 12. P. 1634–1639.

190. Melin Frederic, Chaur Manuel N., Engmann Sarah, Elliott Bevan, Kumbhar Amax, Athans Andreas J., Echevoyen Luis. The large Nd₃N@C_{2n} (40 ≤ n ≤ 49) cluster fullerene family: Preferential templating of a C₈₈ cage by a trimetallic nitride cluster // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46, No. 47. P. 9032–9035.

191. Peebles L.R., Marshall P. A coupled-cluster study of the enthalpy of formation of nitrogen sulfide, NS // Chemical Physics Letters. 2002. Vol. 366. P. 520–524.

192. Choi Daiwon, Kumta Prashant N. Synthesis, structure, and electrochemical characterization of nanocrystalline tantalum and tungsten nitrides. (CIIA, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania // J. Amer. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90, No. 10. P. 3113–3120.

193. Yamamoto Mamiko, Hamazaki Yuta, Tsukihara Masashi, Naoi Yoshiki, Nishino Katsushi, Sakai Shiro. Growth of AlN and GaN by metalorganic chemical vapor deposition on BP synthesized by flux method // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 2007. Vol. 46, No. 12–16. P. 323–325.

194. Simova Lucia, Tzeli Demeter, Urban Miroslav, Cernusak Ivan, Theodorakopoulos Giannoula, Petsatakis Ioannis. Structure and energetics of InN and GaN dimers // Chem. Phys. 2008. Vol. 349, No. 1–3. P. 98–108.

195. Zieborak-Tomaszkiewicz I., Gierycz P. Measurement and modeling of heat capacity of group-III nitrides // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) and 10 International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Suzdal. July 1–6, 2007. Abstracts. Vol. 2. Suzdal: RAS etc. 2007. P. 626.
196. Ishii Keisaku, Taketsugu Tetsuya, Yamashita Koichi. Ab initio study of KN // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, No. 19. P. 194307/1–194307/6.
197. Kanoun M.B., Goumri-Said S. Investigation of structural stability and electronic properties of CuN, AgN and AuN by first principles calculations // Phys. Lett. A. 2007. Vol. 362, No. 1. P. 73–83.
198. Chun-Wei, L. Shin-Chin. Effects in surface free energy of sputter-deposited MoN_x films // Jap. J. Appl. Phys. Pt 1. 2007. Vol. 46, No. 10 A. P. 6786–6789.
199. Chen Z.W., Guo X.L., Liu Z.Y., Ma M.Z., Jing Q., Li G., Zhang X.Y., Li L.X., Wang Q., Tian Y.J., Liu R.P. Crystal structure and physical properties of OsN₂ and PtN₂ in the marcasite phase // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, No. 5. P. 054103/1–054103/4.
200. Mohamed S.H. Thermal stability of tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering // Surface and Coat. Technol. 2008. Vol. 202, No. 10. P. 2169–2175.
201. Воробьев А.М., Евсеева Г.В., Зенкевич Л.В. Исследование термодинамических свойств нитрида меди // Журн. физ. химии. 1973. 47. № 10. С. 2708. Рукопись деп. в ВИНТИ. № 6341–73 Деп.
202. Juza R., Hahn H. Über die Nitride der Metalle der ersten Nebengruppen des periodischem System. Metallamide und Metallnitride. X. Mitteilung // Z. anorg und allg. Chem. 1940. 244. № 2. S. 133–148.
203. Суходский В.А., Горбунова К.М. Условия образования и некоторые свойства азотистого цинка // Журн. общ. химии. 1934. 4. № 5. С. 587–593.
204. Jian H., Yinwei L., Qiang Z., Dan L., Min L., Fangfei L., Weiwei L., Xiaohui C., Ma Yanming, Qiliang C., Guangtian Z., Jing L., Xiaodong L. Structural phase transformation of Mg₃N₂ at high pressure: Experimental and theoretical studies // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, No. 20. P. 9737–9741.
205. Ивановский А.Л. Нитриды и карбиды металлов платиновой группы: синтез, свойств и моделирование // Успехи химии. 2009. 78. № 4. С. 328–344.
206. Yang Shangfend, Popov Alexey A., Chen Chuanbao, Dunshc Lothar. Mixed metal nitride clusterfullerenes in cage isomers: Lu_xSc_{3-x}N@C₈₀ (x = 1, 2) as compared with M₃Sc_{3-x}N@C₈₀ (M = Er, Dy, Gd, Nd) // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, No. 18. P. 7616–7623.
207. Valencia Ramon, Rodriguez-Fortea Antonio, Clotet Anna, de Graaf Coen, Chaur Manuel N., Echegoyen Luis, Pobiet Josep M. Electronic structure and redox properties of metal nitride endohedral fullerenes M₃N@C_{2n} (M = Sc, Y, La and Gd; 2n = 80, 84, 88, 92, 96) // Chem. Eur. J. 2009. Vol. 15, No. 41. P. 10997–11009.
208. Chunmei, Weihua Z., Kaiming D. Теоретическое изучение структурных и электронных свойств Er₃N@C₈₀ // Huaxue хуебао = Acta chim. sin. 2009. Vol. 67, No. 13. P. 1421–1424.
209. Tatsuhito W., Toshihiko N., Yoshihiro K., Koichi K. Synthesis of AlN from Li₃N and Al: application to vapor phase epitaxy // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310, No. 11. P. 2827–2831.
210. Huiqiang B., Bo S., Hui L., Gang W., Wenjun W., Wanyan W., Xiaolong C. GaN single crystals: growth mechanism and temperature-modulated growth using Li₃N flux // Cryst. Growth and Des. 2009. Vol. 9, No. 1. P. 611–615.
211. L. Yinwei, W. Hui, L. Quan, M. Yanming, C. Tian, Z. Guangtian. Twofold coordinated ground-state and eightfold high-pressure phases of heavy transition metal nitrides MN₂ (M = Os, Ir, Ru and Rh) // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, No. 20. P. 9904–9909.

212. *Aucott Stephen M., Drennan Derznis, James Sarah L.M., Kelly Paul F., Slawin Alexandra M.Z.* The reaction of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6(\text{Se}_2\text{N}_2)]$ with $[\text{14}] \text{ane S}_4$; an effective source of the diselenium dinitride unit // *Chem. Commun.* 2007. No. 29. P. 3054–3056.

213. *Schwarz Marcus.* The homologous series of the group 14-element spinel nitrides // (Германия, Universitat Konstanz). *Silicat. ind.* 2004. Vol. 69, No. 7–8. P. 333–340.

214. *Kroll Peter, Schroter Timon, Peters Martina.* Prediction of novel phases of tantalum (V) nitride and tungsten (VI) nitride that can be synthesized under high pressure and high temperature // *Angew.Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44, No. 27. P. 4249–4254.

215. *Krishnamurthy S., Montalti M., Wardle M.G., Shaw M.J., Briddon P.R., Svensson K., Hunt M.R.C., Siller L.* Nitrogen ion irradiation of Au(110): Photoemission spectroscopy and possible crystal structures of gold nitride // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70, No. 4. P. 045414/1–045414/5.

216. *Mokhtari A., Akbarzadeh H.* Ab initio calculations of the electronic and structural properties of beryllium-, magnesium- and calcium- nitrides // *Physica. B.* 2003. Vol. 337, No. 1–4. P. 122–129.

217. *Leineweber A., Jacobs H., Kockelmann W.* Nitrogen ordering in ζ -manganese nitrides with hcp arrangement of Mn-MnN_y with $0,39 < y < 0,48$ -determined by neutron diffraction // *J. Alloys and Compounds.* 2004. Vol. 368, No. 1–2. P. 229–247.

218. *Gajbhiye N.S., Ningthoujam R.S.* Structural, electrical and magnetic studies of nanocrystalline δ -MoN and γ -Mo₂N: Докл. [2 Conference of Magnetism, Seeheim, 27 June – 1 July, 2004] // *Phys. status solidi. C.* 2004. Vol. 1, No. 12. P. 3449–3454.

219. *Ono Yuriko, Taketsugu Tetsuya.* Theoretical study of Ng-NiN₂ (Ng = Ar, Ne, He) // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, No. 13. P. 6035–6040.

220. *Clegg William, Dale Sophie H., Drennan Dennis, Kelly Paul F.* The use of the bromosulfimide Ph₂S = NBr as nitrogen source in reactions with selenium-based systems // *Dalton Trans.* 2005. No. 19. P. 3140–3142.

221. *Li En-Ling, Wang Xue-Wen, Chen Gui-Can, Ma Hong, Xue Ying.* Исследование структуры и устойчивости анионов Ga_nN_m⁻ // *Wuli xuebao = Acta phys. sin.* 2006. Vol. 55, No. 5. P. 2249–2256.

222. *Hirota Ryu, Nokahata Seiji.* Group III nitride crystal, method of its manufacturing, and equipment for manufacturing group III nitride crystal // Заявка 1538241 ЕПВ, МПК⁷ С 30 В 9/00, С 30 В 29/40. Sumitomo Electric Ind. № 04023416.3; Заявл. 01.10.2004; Оpubл. 08.06.2005; Приор. 31.10.2003, No. 2003373025 (Япония).

223. *David W.I.F., Jones M.O., Gregory D.H., Jewell C.M., Johnson S.R., Walton A., Edwards P.P.* A Mechanism for Non-stoichiometry in the Lithium Amide/ Lithium Imide Hydrogen Storage Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 1594–1601.

224. *L'vov Boris V., Ugolkov Valery L.* Kinetics and mechanism of free-surface vaporization of groups IIA, IIIA and IVA nitrides analyzed thermogravimetrically by the third-law method // *Thermochim. acta.* 2005. 438. No. 1–2. P. 1–8.

225. *Sasaki Takatomo, Mori Yusuke, Yoshimura Masashi, Kawamura Fumio, Omae Kunimichi, Iwahashi Tomoya, Morishita Masanori.* Method for producing group III element nitride single crystal and group III element nitride transparent single crystal prepared thereby // Заявка 1548160 ЕПВ, МПК⁷ С 30 В 29/38, Н 01 L 21/205. Osaka Ind. Promotion Organization. No. 03738566.3; Заявл. 30.06.2003; Оpubл. 29.06.2005; Приор. 31.07.2002. No. 2002223190.

226. *Takahashi H., Fujilka H., Ohta J., Oshima M., Kimura M.* Structural characterization of group III nitrides grown by pulsed laser deposition: Докл. [16 Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-16), Tokyo, 4–5 June, 2003] // *Thin Solid Films.* 2004. 457. No. 1. P. 114–117.

227. Stevens F., Carmichael I., Callens F., Waroquier M. Density functional investigation of high-spin XY (X = Cr, Mo, W and Y = C, N, O) molecules // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110, No. 14. P. 4846–4853.
228. Zieborak-Tomaszkiewicz I. Thermochemical study of indium nitride // Pol. J. Chem. 2006. Vol. 80, No. 1. P. 173–179.
229. Майдан Д.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов кобальта и никеля с применением азидов натрия и галоидных солей аммония: Докл. [Юбилейная научная общероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки и образования», Москва, 5–6 дек., 2005] // Современ. наукоемк. технол. 2005. № 11. С. 56–57.
230. Yue G.H., Yan P.X., Wang J. Study on the preparation and properties of copper nitride thin films // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 274, No. 3–4. P. 464–468.
231. Zhu Yu, Jiang Gang, Yu Gui-Feng, Zheng-He, Wang He-Yi, Fu Yi-Bei. Адсорбционное поведение N_2 на поверхности Pd // Wuli huaxue xuebao = Acta. phys.-chim. sin. 2005. 21. № 12. С. 1343–1346.
232. Masashi Hasegawa, Takehiko Yagi. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800 K using diamond anvil cell and YAG laser heating // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 403, No. 1–2. P. 131–142.
233. Clavaguera-Sarrio Carine, Vallet Valerie, Maynau Daniel, Marsden Colin J. Can density functional methods be used for open-shell actinide molecules? Comparison with multiconfigurational spin-orbit studies // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121, No. 11. P. 5312-5321.
234. Zheng Gu, Edgar J.H., Pomeroy J., Kuball M., Coffey D.W. Crystal growth and properties of scandium nitride // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2004. Vol. 15, No. 8. P. 555–559.
235. Armitage R., Suda J., Kimoto T. Role of initial nucleation in molecular-beam epitaxy of GaN on lattice-matched ZrB_2 substrates: Докл. [International Workshop on Nitride Semicouductors (IWN 2004), Pittsburgh, Pa, 19–23 July, 2004] // Phys. Status solidi. C. 2005. Vol. 2, No. 7. P. 2191–2194.
236. Fu Bo, Gao Lian. Synthesis of nanocrystalline cubic tantalum (III) nitride powders by nitridation-thermal decomposition. (Китай, State Key Lab. Of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Inst. of Ceramis, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050) // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. 88. № 12. С. 3519–3521.
237. Lee Tae-Ho, Oh Chang-Seok, Han Heung Nam, Lee Chang Gil, Kim Sung-Joon, Takaki Setsuo. On the crystal structure of Cr_2N precipitates in high-nitrogen austenitic stainless steel // Acta crystallogr. B. 2005. Vol. 61, No. 2. P. 137–144.
238. Gregoryanz Eugene, Sanloup Chrystele, Somayazulu M., Badro James, Fiquet Guillaume, Mao Ho-Kwang, Hemley Russell. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride // J. Nature Mater. 2004. Vol. 3, No. 5. P. 294–297.
239. Gillessen K., Schuller K.-H., Struck B. High pressure vapour phase epitaxy of GaN // Mat. Res. Bull. 1977. Vol. 12, No. 10. P. 955–960.
240. Weihrich R., Eyert V., Matar S.F. Structure and electronic properties of new model dinitride system: A density-functional study of CN_2 , SiN_2 , and GeN_2 // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 373, No. 5–6. P. 636–641.
241. Xue Wei, Wang Xin, Feng Shou-Hua, Zheng Wei-Tao, Tian Hong-Wei, Yu Shan-Sheng, Yang Kai-Yu. Механизм роста магнитных тонких пленок $\gamma-Fe_4N$, осажденных магнетронным напылением при постоянном токе // Gaodeng xuexiao huaxun xuebao = Chem. J. Chin. Univ. 2004. Vol. 25, No. 7. P. 1318–1321.
242. Krause Matthias, Dunsch Lothar. Isolation and characterisation of two $Sc_3N@C_{80}$ isomers // Chem. Phys. Chem. 2004. Vol. 5, No. 9. P. 1445–1449.

243. Муравьев В.И., Физулаков Р.А., Матвиенко Д.В., Мельничук А.Ф., Марьин Б.Н., Семашко Н.А. Способ получения нитрида титана: Пат. 2247070 Россия, МПК⁷ С 01 В 21/076. ОАО «Комсомольск-на-Амуре авиац» ПО // № 2003129703/15. Заявл. 06. 10. 2003. Оpubл. 27. 02. 2005.

244. Deng Z.W., Souda R. Synthesis and thermal decomposition of carbon nitride films prepared by nitrogen ion implantation into graphite // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 406, No. 1–2. P. 46–53.

245. Chen Luyang, GU Yunle, Shi Liang, Yang Zeheng, Ma Jianhua, Qian Yitai. A room-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium nitride // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 132, No. 5. P. 343–346.

246. Krause Matthias, Dunsch Lotar. Gadolinium nitride Gd₃N in carbon cages: the influence of cluster size and bond strength // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44, No. 10. P. 1557–1560.

247. Song Bin, Ling Li, Cao Pei-Lin. Theoretical study on structures of Ga₃N, GaN₃, Ga₃N₂ and Ga₂N₃ clusters // *Chin. Phys.* 2004. Vol. 13, No. 4. P. 489–496.

248. Nishiwaki Atsushi, Oku Takeo, Suganuma Katsuaki. Atomic and electronic structures of endohedral B₃₆N₃₆ clusters with doping elements studied by molecular orbital calculations // *Physica. B.* 2004. Vol. 349, No. 1–4. P. 254–259.

249. Song Y.T., Wu X., Wang W.J., Yuan W.X., Chen X.L. Thermal stability and electronic specific heat of GaN // *J. Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 370, No. 1–2. P. 65–68.

250. Venneques P., Leroux M., Dalmasso S., Benaissa M., De Mierry P., Lorenzini P., Domilano B., Beaumont B., Massies J., Gibart P. Atomic structure of pyramidal defect in Mg doped GaN // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68, No. 23. P. 235214/1–235214/8.

251. Mabuchi Akira, Iwase Yuriko, Yasuda Eiji, Sugiura Takashi, Minoura Hideki (Япония, Environmental and Renewable Energy System Division, Graduate School of Engineering, Gifu University, 1–1 Yanagido, Gifu-Shi 501–1193). Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi // *J.Ceram. Soc. Jap.* 2005. Vol. 113, No. 1316. P. 291–296.

252. Gherasimova M., Cui G., Ren Z., Su J., Wang X.-L., Han J., Higashimine K., Otsuka N.J. Heteroepitaxial evolution of AlN on GaN grown by metal-organic chemical vapor deposition // *Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, No. 5. P. 2921–2923.

253. Yamaki Takayoshi, Sekiya Masahiro, Tanaka Kiyoshi. A theoretical study on lower electronic states of CoN // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 376, No. 3–4. P. 487–492.

254. Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю. Структура и свойства пленок нитридов различных металлов, полученных методом ионной имплантации // Неорг. матер. 2005. 41. № 1. С. 40–45.

255. Lowther J.E. Lattice model for the properties of non-stoichiometric cubic and hexagonal molybdenum nitride // *J. Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 364, No. 1–2. P. 13–16.

256. Klapotke Thomas M., Li Jiabo, Harcourt Richard D. Ab initio double- ζ (D 95) valence bond calculations for the ground states of S₂N₂ and S₄²⁺ // *J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108, No. 31. P. 6527–6531.

257. Jiang Z.-Y., Xu H.-N., Wu H.-S., Jin Z.-H. Theoretical study of structures and stabilities of C_mN₂ (m = 1–14) ions // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 230, No. 1. P. 33–39.

258. Leineweber Andreas, Mittemeijer Eric J. Diffraction line broadening due to lattice-parameter variations caused by a spatially varying scalar variable: its orientation dependence caused by locally varying nitrogen content in ϵ -FeN_{0.433} // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37, No. 1. P. 123–135.

259. Bull Craig L., McMillan Paul F., Soignard Emmanuel, Leinenweber Kurt. Determination of the crystal structure of δ -MoN by neutron diffraction // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177, No. 4–5. P. 1488–1492.

260. Shimada Shiro, Hasegawa Marika. Preparation of titanium nitride films from amide precursor synthesized by electrolysis. (Япония, Hokkaido University, Sapporo 060-8628 Japan) // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, No. 1. P. 177-179.

261. Hoch M., Dingley D.P., Johnston H.L. The vaporization of TiN and ZrN // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, No. 1. P. 304-306.

262. Рыклиц Э.А., Болгар А.С., Фесенко В.В. Скорость испарения и термодинамические свойства нитрида титана // Порошковая металлургия. 1969. № 6. С. 62-64.

263. Рыклиц Э.А., Болгар А.С., Кулик О.П., Шваб С.А., Фесенко В.В. Об испарении нитрида титана при высоких температурах // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 5. С. 1295-1297.

264. Grieveson P. An investigation of the Ti-C-N system // Proc. Brit. Ceram. Soc. 1967. No. 8. P. 137-153.

265. Болгар А.С., Рыклиц Э.А., Фесенко В.В. Исследование испарения нитрида титана в области гомогенности. (В кн.: Теплофизические свойства твердых веществ). М.: Наука. 1971. С. 163-167.

266. By James W. Edwards, Herrick L. Johnston, Walter E. Ditmars. Vapor Pressures of Inorganic Substances. XI. Titanium between 1587 and 1764 K., and Copper between 1143 and 1292 K // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, No. 10. P. 2467-2470.

267. Андриевский Р.А., Хромов Ю.Ф., Свистунов Д.Е., Юркова Р.С. Парциальные термодинамические характеристики нитрида титана // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 7. P. 1641-1644.

268. Андриевский Р.А. Состояние исследований, посвященных свойствам нитридов переходных металлов // Порошковая металлургия. 1981. № 3. С. 77-87.

269. Fesenko V.V., Bolgar A.S. Evaporation rate and vapor pressure of carbides, silicides, nitrides, and borides // Institute of Cermets and Special Alloys, Academy of Science, Ukraine SSR Translated from Poroshkovaya Metallurgiya. No. 1. (13). P. 17-25. January-February, 1963. Original article submitted March 12. 1962.

270. Гусев А.И. Влияние состава, нестехиометрии и температуры на парциальное давление азота над нитридами и карбонитридами переходных металлов // Журнал физической химии. 1996. Т. 70, № 4. С. 616-621.

271. Herm R.R., Herchback D.R. Molecular Beam Kinetics: Reactions of Alkali Atoms with NO and CH NO // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 5783-5792.

272. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Изменение структуры и свойств нитрида титана при высокотемпературном нагревании в вакууме // Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 12. С. 2083-2086.

273. Хоч М. Влияние энергии взаимодействия дефектов на стабильность фаз внедрения. (В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах). М.: Мир. 1970.

274. Ероньян М.А., Аварбэ Р.Г. Высокотемпературное взаимодействие нитрида циркония с вольфрамом. (В кн.: Работы по термодинамике и кинетике химических процессов). Л. 1974. С. 71-74.

275. Ероньян М.А., Аварбэ Р.Г., Данисина И.Н. Влияние равновесного давления азота на температуру плавления TiN_n и HfN_n // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14, № 2. С. 398-399.

276. Никольская Т.А., Торишина В.В., Ероньян М.А., Аварбэ Р.Г. Исследование вакуумного испарения нитридов переходных металлов IV группы. (В кн.: Работы по термодинамике и кинетике химических процессов). Л. 1974. С. 75-79.

277. McClaine L.A., Coppel C.P. Equilibrium studies of refractory nitrides: details of apparatus and studies of the TiN system // Techn. Report AFML-TR-65-299. 1965. Part. 1.

278. Linevsky M.J. Contract AF 33 (615) - 1150, General Electric Co // Report, Philadelphia. Pa. 1964.

279. *B.V. L'vov, A.V. Novichikhin.* Quantitative interpretation of the evaporation coefficients for the decomposition or sublimation of some substances in vacuo // *Thermo-chimica acta.* 1997. Vol. 290. P. 239–251.

280. *By Constantine, A. Neugebauer, J.L. Margrave.* The Heat of Formation of Aluminum Nitride // *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie.* 1957. Band 290. P. 583–586.

281. *Gingerich K.A.* Gaseous metal nitrides. II. The dissociation energy, heat of sublimation, and heat of formation of zirconium mononitride // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 49, No. 1. P. 14–18.

282. *Karl A. Gingerich. D1.* Mass Spectrometric Evidence for Gaseous Zirconium Mononitride // *Bulletin of the American physical society.* Session D1. 1968. Vol. 13, No. 2. P. 226.

283. *Смагина Е.И., Куцев В.С., Ормонт Б.Ф.* Исследование равновесия в системе Zr-N при высоких температурах // *Журн. физ. химии.* 1960. 34. № 10. С. 2328–2335.

284. *Ероньян М.А., Аварбэ Р.Г., Никольская Т.А.* К определению температуры конгруэнтного плавления нитрида циркония // *Журн. прикл. химии.* 1973. 46. № 2. С. 428.

285. *Ероньян М.А., Аварбэ Р.Г., Никольская Т.А.* Влияния давления азота на температуру плавления нитрида циркония // *Неорган. материалы.* 1976. 12. № 2. С. 247–250.

286. *Баланкин С.А., Лошманов Л.П., Скоров Д.М., Соколов В.С.* Термодинамическая стабильность нитрида циркония // *Журн. физ. химии.* 1976. 50. № 7. С. 1910. Рукопись деп. в ВИНТИ. № 1225–76 Деп.

287. *Ероньян М.А., Аварбэ Р.Г.* Исследование высокотемпературной области устойчивого существования моноснитрида циркония // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1974. 10. № 12. С. 2156–2159.

288. *Аварбэ Р.Г., Ероньян М.А., Даницина И.Н., Когель С.П.* Исследование равновесия в системах металл IV А подгруппы — азот. (В кн.: Исследование нитридов). Киев. 1975. С. 155–161.

289. *Rebey A., Boufaden T., Jani B.El.* In situ optical monitoring of the decomposition of GaN thin films // *Journal of Crystal Growth.* 1999. Vol. 203. P. 12–17.

290. *Gingerich K.A.* Gaseous metal nitrides. III. On the dissociation energy of thorium mononitride and predicted dissociation energies of diatomic group III–VI transition-metals nitrides // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 49, No. 1. P. 19–24.

291. *Болгар А.С., Кулик О.П., Фесенко В.В.* О характере испарения нитридов переходных металлов. (В кн.: Методы получения, свойства и применение нитридов). Киев. 1972. С. 339–344.

292. *Хромов Ю.Ф., Тимошенко И.Б., Алексеева И.С., Жмуров С.А.* Использование метода Кнудсена для изучения равновесного давления газовых компонент в тугоплавких соединениях // *Зав. лаб.* 1978. Т. 44, № 3. С. 296–299.

293. *Kibler G.M., Lyon T.F., Linevsky M.J., DeSantis V.J.* Carbonization of plastics and refractory materials research. Vol. 2 Part 3. Refractory materials // *Evendale: Gen. electric co.* 1964. P. 167 (Tech. doc. rep. WADD-TR-60-646).

294. *Skinner G.B., Edwards J.W., Johnston H.L.* The vapor pressure of inorganic substance. Vol. Zirconium between 1949 and 2054 K // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73, No. 1. P. 174–176.

295. *Xia Fei, Lin Yinzhong, Xu Zongxiang, Lin Jingdong, Lu Xin, Liao Daiwei.* Электронные состояния и спектроскопические свойства RuH₃ и RuN₂ // *Hexue wuli huebao = Chin. J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 17, No. 2. P. 139–142.

296. *Рыклис Э.А., Болгар А.С., Фесенко В.В.* Исследование термодинамических свойств нитридов элементов IV группы периодической системы. (В кн.: Методы получения, свойства и применения нитридов). Киев. 1972. С. 267–272.

297. *Feng Jian-Xia, Chen Ke-jun*. Изучение способности к разложению NaN_3 в NO_2 ; // *Chengshi huanjing yu chengshi shengtai = Urban Environ. and Urban Ecol.* 2002. Vol. 15, No. 5. P. 61–62.

298. *Ma Zhi-bin, Wan Jun, Huang Young-feng, Wang Jian-hua*. Получение кристаллических пленок C_3N_4 из метанола и водного аммиака с использованием импульсного дугового разряда // *Xinxing tan cailiao = New Carbon Mater.* 2004. Vol. 19, No. 2. P. 87–91.

299. *Баланкин С.А., Лошманов Л.П., Постников А.П., Скоров Д.М., Соколов В.С.* Характер испарения моонитрида ванадия // *Журн. физ. химии.* 1978. Т. 52, № 9. С. 2414–2415.

300. *Brauer G., Shnell W.-D.* Zur Kenntnis des Systems Vanadium — Stickstoff und des reinen Vanadiums // *J. Less-Common Metals.* 1964. Vol. 6, No. 4. P. 326–332.

301. *Кожеев В.А., Жихарев В.М., Шишков В.И., Грицишина Г.В.* Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия. Сообщ. 1 // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 1972. № 8. С. 10–13.

302. *Farber M., Srivastava R.D.* Effusion-mass spectrometric study of thermodynamic properties of vanadium and vanadium nitride // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1.* 1973. Vol. 69, No. 2. P. 390–398.

303. *Шурик А.Г., Томилин И.А.* Упругость диссоциации δ -фазы в системе ванадий-азот. (В кн.: *Химия и химическая технология*). Пермь. 1970. С. 157–160. (Науч. тр. Перм. политехн. ин-та. Вып. 71).

304. *Кожеев В.А., Жихарев В.М., Шишков В.И.* Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия. Сообщ. 2 // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 1972. № 12. С. 76–81.

305. *Шурик А.Г., Береснева Т.И.* Об упругости диссоциации гексагонального нитрида ванадия. (В кн.: *Гетерогенные химические реакции*). Пермь. 1974. С. 70–72. (Научн. тр. Перм. фармацевт. ин-та. Вып. 6).

306. *Жихарев В.М., Шишков В.И., Кожеев В.А.* О неразличимости ионов (атомов) разной валентности в некоторых нестехиометрических соединениях // *Журн. физ. химии.* 1969. 43. № 12. С. 3121–3123.

307. *Жихарев В.М.* Исследование термодинамических свойств моонитрида ванадия // Автореф. дис. канд. техн. наук. Челябинск. 1973. 20 с.

308. *Sato S.* The specific heats of manganese nitrides // *Sci. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res.* 1939. Vol. 35, No. 863. P. 24–31.

309. *Кожеев В.А., Жихарев В.М., Шишков В.И., Грицишина Г.В.* Термодинамические свойства нитрида ванадия. (В кн.: *Вопросы производства и обработки стали*). Челябинск. 1973. С. 20–32. (Научн. тр. Челяб. политехн. ин-та. Вып. 118).

310. *Christensen A.N., Roehamur P.* The crystal growth of δ -VN by floating zone and zone annealing techniques // *J. Crystal Growth.* 1977. Vol. 38, No. 2. P. 281–283.

311. *Cost J.R., Wert C.A.* Metal-gas equilibrium in the niobium-nitrogen thermally stable solid solution // *Acta Met.* 1963. Vol. 11, No. 4. P. 231–242.

312. *Pasternak R.A., Evans B., Bergsrov-Hansen B.* Absorption, degassing and solution equilibrium in the nitrogen — niobium system at ultrahigh vacuum and high temperature // *J. Electrochem. Soc.* 1966. Vol. 113, No. 7. P. 731–735.

313. *Gebhardt E., Fromm E., Jakob D.* Gleichgewichtsuntersuchungen im System Niob — Stickstoff // *Z. Metallkunde.* 1964. 55. No. 8. S. 423–431.

314. *Когель С.П., Аварбэ Р.Г., Ероньян М.А., Петров А.Н.* Температурная зависимость давления при разложении нитридов металлов VA подгруппы в случае инконгруэнтного плавления // *Неорганические материалы.* 1983. Т. 19, № 7. С. 1098–1102.

315. *Ettmayer Dr.P., Kieffer Dr.R., Hattinger F.* Schmelzpunktbestimmung von Metallnitriden unter Stickstoffdruck // *Metall.* 1974. B 28. No. 12. P. 1151–1156.

316. *Chinnappan Ravi*. First-principles study of group-state properties and phase stability of vanadium nitrides // J. homepage CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2009. Vol. 33. P. 469–477.

317. *Pemster J.P.* Thermodynamics of the interactions of niobium and tantalum with oxygen and nitrogen at temperatures near the melting point // J. Electrochem. Soc. 1961. Vol. 108, No. 8. P. 744–750.

318. *Щурик А.Г., Томилин И.А.* Упругость диссоциации нитрида ниобия типа NbN в области гомогенности // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45, № 8. С. 2049–2052.

319. *Brauer G., Esselborn R.* Nitridphasen des Niobs // Z. anorg. und allg. Chem. 1961. 309. No. 3/4. S. 151–170.

320. *Савостьянова Н.А., Томилин И.А.* Равновесие в системе хром-азот // Проблемы физики металлов и металловедения. 1964. № 8. С. 423.

321. *Brauer G., Kirner H.* Drucksynthese von niobnitriden und konstitution von δ -NBN // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1964. Band 328. P. 34–43.

322. *Brauer G., Jander J.* Die nitride des niobs // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1952. Band 270. P. 160–178.

323. *Schonberg N.* Some features of the Nb-N and Nb-N-O systems // Acta chemica scandinavica. 1954. Vol. 8, No. 2. P. 208–212.

324. *Самсонов Г.В., Верхоглядова Т.С.* Азотирование порошкообразного ниобия и некоторые свойства образующихся фаз // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6, № 12. С. 2732–2737.

325. *Прокошкин Д.А., Васильева Е.В., Третьяков В.И., Ворохова Т.А.* Исследование азотирования ниобия // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 1. С. 107–111.

326. *Savage H., Altstetter C.* Composition of phases in niobium-nitrogen and niobium-zirconium-nitrogen alloys // J. Less-Common Metals. 1970. Vol. 22, No. 4. P. 399–407.

327. *Horz G., Steinheil E.* Gleichgewichtsuntersuchungen im system Niob-Molybdan-Stickstoff. I. Versuchsdurchführung — Stickstofflöslichkeit und Stickstoff-Sättigungskonzentration // Z. Metallk. 1971. Vol. 62, No. 11. P. 849–857.

328. *Horz G., Steinheil E.* Gleichgewichtsuntersuchungen im System Niob-Molybdan-Stickstoff. II. Thermodynamische Beschreibung des α -Mischkristalls // Z. Metallk. 1971. Vol. 62, No. 12. P. 887–892.

329. *Horz G., Steinheil E.* Gleichgewichtsuntersuchungen im System Niob-Molybdan-Stickstoff. III. Zum Phasendiagramm // Z. Metallk. 1971. Vol. 62, No. 12. P. 893–896.

330. *Елютин В.П., Мозжухин Е.И., Максимов Д.Г.* Термодинамические характеристики взаимодействия азота со сплавами на основе ниобия при высоких температурах // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 1. С. 115–121.

331. *Елютин В.П., Мозжухин Е.И., Максимов Д.Г.* Влияние механической нагрузки на термодинамические характеристики взаимодействия азота с ниобием и его сплавами // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 3. С. 226–230.

332. *Takano Masahide, Itoh Akinori, Akabori Mitsuo, Minato Kazuo.* Hydrolysis reactions of rare-earth and americium mononitrides // J. Phys. and Chem. Solids. 2005. Vol. 66, No. 2–4. P. 697–700.

333. *Fromm E.* Thermodynamische Beschreibung der festen Lösung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Niob und Tantal // J. Less-Common Metals. 1968. Vol. 14, No. 1. P. 113–125.

334. *Елютин В.П., Максимов Д.Г., Мозжухин Е.И.* Исследование взаимодействия азота со сплавами ниобий-цирконий // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 6. С. 64–68.

335. *Gebhardt E., Seghezzi H.D., Dirrschnabel W.* Untersuchungen im system Tantal - Stickstoff // Z. Metallk. 1958. 49. № 11. S. 577–583.

336. *Gebhardt E., Seghezzi H.-D., Fromm E.* Gleichgewichtsuntersuchungen im System Tantal-Stickstoff // Z. Metallk. 1961. 52. № 7. S. 464–476.

337. *Burko R., Butler B.R.N., Stephens J.G.* Theoretical characterization of pentazole anion with metal counter ions. Calculated and experimental ^{15}N shifts and aryldiazonium, -azid and -pentazole systems // *J. Chem. Soc. Perkintrans 2*. 2001. No. 9. P. 1679–1684.
338. *Andrews M.R.* Reaction of gases with incandescent tantalum // *J. Amer. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54, No. 5. P. 1845–1854.
339. *Geils R.H., Potter D.I.* Phase equilibria in the metal-rich side of the Ta-N system // *Met. Trans.* 1973. Vol. 4, No. 6. P. 1469–1474.
340. *Brauer G., Mohr E., Neuhaus A., Skokan A.* θ -Ta₃N, eine Hochdruckform von Tantalnitrid // *Monatsh. Chem. Osterr.* 1972. Vol. 103, No. 3. P. 794–798.
341. *Sano K.* Dissociation equilibria of chromium nitrides // *J. Chem. Soc. Japan Nippon Kagaku Kaishi*. 1937. Vol. 58, No. 10. P. 981–984.
342. *Томилиш И.А., Савостьянова Н.А.* Определение растворимости азота в хром. (В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам). М. 1963. С. 283–289.
343. *Mills T.* The solubility of nitrogen in solid chromium // *J. Less-Common Metals*. 1971. Vol. 23, No. 4. P. 317–324.
344. *Shwerdtger K.* The nitriding of chromium in N_2 - H_2 gas mixture at elevated temperatures // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1967. Vol. 239, No. 9. P. 1432–1438.
345. *Mills T.* Pressure-temperature relations in the chromium-nitrogen system // *J. Less-Common Metals*. 1970. Vol. 22, No. 4. P. 373–381.
346. *Browne J.D., Lidell P.R., Street R., Mills T.* An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN // *Phys. Status Solidi (a)*. 1970. Vol. 1, No. 4. P. 715–723.
347. *Mills T.* Thermodynamic relations in the chromium-nitrogen system // *J. Less-Common Metals*. 1972. Vol. 26, No. 2. P. 223–234.
348. *Srivastava R.D., Farber M.* An effusion-mass spectrometric study of the dissociation energy of CrN (g) // *High Temp. Sci.* 1973. Vol. 5, No. 6. P. 489–493.
349. *Болгар А.С., Фесенко В.В., Гордиенко С.П.* Исследование испарения и термодинамических свойств карбидов хрома // *Порошковая металлургия*. 1966. № 2. С. 100–107.
350. *Baur E., Voermann G.L.* Uber Eisen und Chromnitrid // *Z. Phys. Chem.* 1905. Vol. 52, No. 4. P. 467–478.
351. *Seybolt A.U., Oriani R.A.* Pressure-temperature-composition relations in the Cr-N terminal solid solution // *J. Metals*. 1956. Vol. 8, No. 5. P. 556–562.
352. *Valensi G.* Contribution a l etude de l action des gaz sur les metaux. II. Statistique des system chrome-azote et marganese-azote // *J. chim. fhys.* 1929. Vol. 26, No. 4. P. 202–218.
353. *Smith W.H.* Thermodynamic and phase relations in the system chromium-nitrogen and iron-chromium-nitrogen: Phys. dissertation thesis // Troy: Rensselaer polytechn. inst. 1958. P. 132.
354. *Sieverts A., Zapf G.* Molybdan und Stickstoff // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1936. Vol. 229, No. 1/2. P. 161–174.
355. *Fromm E., Jehn H.* Gleichgewichtsuntersuchungen im System Molybdan-Stickstoff // *Z. Metallk.* 1971. Vol. 62, No. 5. P. 372–377.
356. *Fromm E., Jehn H.* Hochtemperatur Loslichkeit von Stickstoff im Molybdan // *J. Less-Common Metals*. 1968. Vol. 14, No. 4. P. 474–475.
357. *Domke H., Froberg M.* Die Bestimmung der Stickstoffloslichkeit in flussigern Molybdan // *Z. Metallk.* 1974. Vol. 65, No. 9. P. 615–617.
358. *Fromm E., Jehn H.* Stickstoffloslichkeit in Wolfram bei hohen Temperaturen // *Z. Metallk.* 1971. Vol. 62, No. 5. P. 378–381.
359. *Wagner R.L.* Nitrogen diffusion and solubility in tungsten // *Met. Trans.* 1970. Vol. 1, No. 12. P. 3365–3370.

360. *Kiessling B., Liu Y.H.* Thermal stability of the chromium, iron and tungsten borides in streaming ammonia and the existence of a new tungsten nitride // *J. Metals*. 1951. Vol. 3, No. 7. P. 639–642.

361. *Жуков И.И.* О взаимодействии между азотом и металлами при высоких температурах // *Журнал Русского физико-химического общества*. 1910. 42. № 1. С. 42–55.

362. *Moldenhauer W.* Die Reaktionen des freien Stickstoffs // Berlin. 1920. Цит. по [289].

363. *Won Yong Sun, Kim Young Seok, Anderson Timothy J., Reifort Laurel L. Ghiviriga Ion, McElwee-White Lisa.* Homogeneous decomposition of aryl- and alkylimido precursors for the chemical vapor deposition of tungsten nitride: A combined density functional theory and experimental study // *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, No. 42. P. 13781–13788.

364. *Schenck R., Kortengraber A.* Das System Mangan-Stickstoff // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1933. Vol. 210, No. 3. P. 273–285.

365. *Zwicker U.* Über eine Umwandlung der Phase Mn_3Cr im System Mangan-Chrom // *Z. Metallk.* 1951. Vol. 42, No. 6. P. 277–278.

366. *Norton F., Marshall* // *Trans. Am. Inst. Min Engrs.* 1944. Vol. 56. P. 351.

367. *Wang Zhiqiang, Yu Wenjing, Chen Juan, Zhang Minghui, Li Wei, Tao Keyi.* Facile synthesis of a metastable nanocrystalline Ni_3N from nickel nanoparticle // *J. Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 466, No. 1–2. P. 352–355.

368. *Noyes A.A., Smith L.B.* The dissociation pressures of iron nitrides // *J. Amer. Chem. Soc.* 1921. Vol. 43, No. 3. P. 475–481.

369. *Lehrer E.* Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak Gleichgewicht // *Z. Elektrochem.* 1930. Vol. 36, No. 6. P. 382–393.

370. *Branauer S., Jefferson M.E., Emmett P.H., Hendricks S.R.* Equilibria in the iron-nitrogen system // *J. Amer. Chem. Soc.* 1931. Vol. 53, No. 5. P. 1778–1786.

371. *Emmett P.H., Hendricks S.R., Brunauer S.* The dissociation pressure of Fe_4N // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52, No. 4. P. 1456–1464.

372. *Sieverts A., Zapf G., Moritz H.* Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen // *Z. Phys. Chem. A.* 1938. Vol. 183, No. 1. P. 19–37.

373. *Richardson F.D., Jeffes J.H.* The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0° C to 2400° C. 1. Oxides // *J. Iron and Steel Inst.* 1949. Vol. 163, No. 2. P. 147–153.

374. *Dijkstra L.J.* Precipitation phenomena in the solid solution of nitrogen and carbon in alpha iron below the eutectoid temperature // *Trans. AIME.* 1949. Vol. 185, No. 3. P. 252–260.

375. *Paranjpe V.G., Cohen M., Bever M.B., Floe C.F.* The iron-nitrogen system // *J. Metals*. 1950. Vol. 188, No. 2. P. 261–267.

376. *Borelius G., Berglung S., Avsan O.* Calorimetric investigation of precipitation from solid solution of N in α -Fe // *Ark. Fusik.* 1950. Vol. 2, No. 6. P. 551–557.

377. *Corney N.S., Turkdogan E.T.* The effect of alloying elements on the solubility of nitrogen in iron. Part 1. The solubility of nitrogen in pure iron and in 2.83% silicon iron // *J. Iron and Steel Inst.* 1955. Vol. 80, No. 4. P. 344–348.

378. *Fast J.D., Varrrijp M.B.* Solubility of nitrogen in alpha-iron // *J. Iron and Steel Inst.* 1955. Vol. 180, No. 4. P. 337–343.

379. *Burdese A.* Formazione e stabilita della fase epsilon su ferro nitrato // *Metallurgia ital.* 1958. Vol. 50, No. 12. P. 529–537.

380. *Burdese A.* Ricerche sul calore di formazione e sulle proprieta magnetiche dei nitruri di ferro // *Ann chimica.* 1959. Vol. 49, No. 10/11. P. 1873–1884.

381. *Pearson J., Ende U.J.C.* The thermodynamics of metal nitrides and of nitrogen in iron and steel // *J. Iron and Steel Inst.* 1953. Vol. 175, No. 9. P. 52–58.

382. *Leslie W.C.* Nitrogen in ferrite steel // New York: Amer. Iron and Steel Inst. 1959. 17 p. Цит. по [307].
383. *Wriedt H.A.* Thermodynamics of gamma prime iron nitride (Fe_4N) at 500°C // Trans. Met. Soc. AIME. 1969. Vol. 245, No. 1. P. 43–46.
384. *Флидлидер Г.В., Харченко Л.В., Дочковская Л.В.* О температурной зависимости давления диссоциации нитрида железа состава Fe_4N // Журн. физ. химии. 1971. 45. № 9. С. 2385. Рукопись деп. в ВИНТИ. № 2979-71 Деп.
385. *Hillert M., Jari M.* A thermodynamics analysis of the iron-nitrogen system // Met. Trans. 1975. 6A. No. 3. P. 553–559.
386. *Oku T., Suganuma K.* High-resolution electron microscopy and structural optimization of C_{36} , $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$ and $\text{Fe}@_{\text{B}_{36}\text{N}_{36}}$ clusters // Diamond and Related Materials. 2001. No. 10. P. 1205–1209.
387. *Максимов Ю.В., Суздальев И.П., Кушнерев М.Я., Аренц Р.А.* Мессбауэровское и рентгенографическое исследование термического распада ϵ -нитрида железа // Физика металлов и металловедение. 1974. 37. № 2. С. 267–275.
388. *Popova S.V.* The crystal structures of new superconducting materials obtained by high pressure treatment // A supplement to Acta Crystallographica. 1975. Vol. A 31. Abstract Committee. O.S. 2-3. S. 99.
389. *Jiang Pei-Chuen, Lai Yi-Sheng, Chen J.S.* Influence of nitrogen content in WN_x on its thermal stability and electrical property as a gate electrode // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, No. 6. P. G572–G577.
390. *Wang Buguo, Callahan Michael, Bailey John.* Synthesis of dense polycrystalline GaN of high purity by the chemical vapor reaction process // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 286, No. 1. P. 50–54.
391. *Purdy Andrew.* Growth of cubic GaN crystals from hexagonal GaN feedstock // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 281, No. 2–4. P. 355–363.
392. *Imamura H., Sakata Y., Nuruyu T., Imahashi T.J.* Preparation and properties of nanocrystalline ytterbium and europium nitride (YbN and EuN) // Alloys and Compounds. 2006. Vol. 418, No. 1–2. P. 251–254.
393. *Майдан Д.А.* Разработка и внедрение технологии сомораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридов металлов группы железа с применением азиды натрия и галоидных солей аммония // (Россия, Самара. СамГТУ). Студенты, аспиранты и молодые ученые — малому наукоемкому бизнесу (Ползуновские гранты): Материалы 10 Всероссийского слета студентов, аспирантов и молодых ученых — лауреатов конкурса “Ползуновские гранты”. Барнаул. 11–14 сент. 2005. Барнаул: АлтГТУ. 2005. С. 44–53.
394. *Butenko Yu.V., Alves L., Brieva A.C., Yang J., Krishnamurthy S., Siller L.* X-ray induced decomposition of gold nitride // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 430, No. 1–3. P. 89–92.
395. *Zhiji C., Krishnan B.* Unusual geometries and spectroscopic properties of electronic states of In_2N_2 // Chem. Phys. Lett. 2007. Vol. 439, No. 4–6. P. 288–295.
396. *Дегтяренко Н.Н., Пажитных К.С.* Исследование процессов синтеза и диссоциации азотного кластера N_4 с симметрией D_{2h} // Физика и химия высокоэнергетических систем: Сборник материалов 3 Всероссийской конференции молодых ученых. Томск. 24–27 апр. 2007. Томск: Томск. гос. ун-т. 2007. С. 89–92.
397. *H. Masashi, Y. Takehiko.* Synthesis of Co_2N by a simple direct nitriding reaction between nitrogen and cobalt under 10 GPa and 1800 K using diamond anvil cell and YAG laser heating // Solid State Commun. 2005. Vol. 135, No. 5. P. 294–297.
398. *Popov Alexey A., Krause Matthias, Yang Shangfeng, Wong Joanna, Dunsch Lothar.* C_{78} cage isomerism defined by trimetallic nitride cluster size: A computation and vibrational spectroscopic study // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111, No. 13. P. 3363–3369.

399. *Vissokov G.* Synthesis of nanodispersed magnesium nitride in electric — arc plasma // *J. Univ. Chem. Technol. and Met.* 2005. Vol. 40, No. 3. P. 193–198.
400. *Miao M.S., Lambrecht Walter R.L.* Effects of vacancies and impurities on the relative stability of rocksalt and zincblende structures for MnN // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, No. 19. P. 195209/1–195209/5.
401. *Yuan X.M., Yan P.X., Liu J.Z.* Preparation and characterization of copper nitride films at various nitrogen contents by reactive radio-frequency magnetron sputtering // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60, No. 15. P. 1809–1812.
402. *Schmidt Carsten L., Dinnebier Robert, Wedig Ulrich, Jansen Martin.* Crystal structure and chemical bonding of the high-temperature phase of AgN_3 // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, No. 3. P. 907–916.
403. *Yang Shangfeng, Popov Alexey A., Lunsch Lothar.* Violating the isolated pentagon rule (IPR): The endohedral non-IPR C_{70} cage of $\text{Sc}_3\text{N}@C_{70}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46, No. 8. P. 1256–1259.
404. *Chemiker schaffen Grundlage fur neuen Hartestoff* // *Galvanotechnik.* 2007. Vol. 98, No. 5. P. 1210–1214.
405. *Brown R.C., Clark N.J.* Composition limits and vaporization behaviour of rare earth nitrides // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36, No. 11. P. 2507–2514.
406. *Lorenzelli N., Melamed J., Marcon J.-P.* Recherche de nitrures de terres rares sous-stoechiometriques-etude des oxynitrides de gadolinium // In: *Elements des terres rares.* Paris: Centre nat. rech. sci. 1970. Vol. 1. P. 375–383.
407. *Busch G., Kaldis E., Schaufelberger-Teker E., Wachter P.* Synthesis, crystal growth and physical properties of rareearth nitride phases // In: *Elements des terres rares.* Paris: Centre nat. rech.sci. 1970. Vol. 1. P. 359–373.
408. *Gingerich K.A.* Gaseous metal nitrides. IV. The dissociation energy of cerium mononitride // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, No. 9. P. 3720–3722.
409. *Феночка Б.Ф., Гордиенко С.П.* Масс-спектрометрическое исследование испарения нитрида скандия // *Порошковая металлургия.* 1989. № 3. С. 43–45.
410. *Gingerich K.A., Finkbeiner H.C.* Dissociation energy of diatomic cerium and predicted stability of gaseous intermetallic cerium compounds // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, No. 6. P. 2621–2626.
411. *Popov Alexey A., Dunsch Lothar.* Structure, stability, and cluster-cage interaction in nitride clusterfullerenes $\text{M}_3\text{N}@C_{2n}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}; 2n = 68–98$): A density functional theory study // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, No. 38. P. 11835–11849.
412. *O'Dell K.D., Hensley E.B.* The decomposition pressure, congruent melting point and electrical resistivity of cerium nitride // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1972. Vol. 33, No. 2. P. 443–449.
413. *Болгар А.С., Степанченко Г.М., Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Гончарук А.Б., Тимофеева И.И., Виксман Г.Ш.* Исследование испарения нитрида самария. (В кн.: Исследование нитридов). Киев. 1975. С. 216–218.
414. *Brown R.C., Clark N.J.* Knudsen cell vaporization of rare earth nitrides: Enthalpy of vaporization of $\text{HoN}_{0.98}$ // *High Temp. Sci.* 1975. Vol. 7, No. 2. P. 131–141.
415. *Gan Li-Hua, Yuan Ruo.* Influence of cluster size on the structure and stability of trimetallic nitride fullerenes $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ // *Chem. Phys. Chem.* 2006. Vol. 7, No. 6. P. 1306–1310.
416. *Kordis J., Gingerich K.A., Kaldis E.* Heat of vaporization of EuN and its standard heat of formation // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1973. Vol. 56, No. 11. P. 581–583.
417. *Alexander C.A., Ogden J.C., Pardue W.M.* Volatilization characteristic of uranium mononitride // *J. Nucl. Mater.* 1969. Vol. 31, No. 1. P. 13–24.
418. *Silva G.W. Chinthaka, Yeaman Charles B., Sattelberger Alfred P., Hartmann Thomas, Cerefice Gary S., Czerwinski Kenneth R.* Reaction sequence and kinetics of uranium nitride decomposition // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, No. 22. P. 10635–10642.

419. *Kordis J., Gingerich K.A., Seyse R.J., Kaldis E., Bischof R.* Synthesis, vaporization and crystal growth gadolinium and holmium nitrides // *J. Crystal Growth*. 1972. Vol. 17, No. 1. P. 53–60.
420. *Болгар А.С., Шаровский Б.В., Гончарук А.Б., Степанченко Г.М.* Особенности термодинамических характеристик нитридов металлов III–IV групп. (В кн.: Конфигурационная локализация электронов в твердом теле). Киев: Наукова думка. 1975. С. 217–220.
421. *Rand M.H., Kubaschewki O.* Thermochemical properties of uranium compounds // Edinburg: London. Interscience. 1963. 96 p.
422. *Gingerich K.A.* Dissociation energy of gaseous uranium mononitride // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47, No. 6. P. 2192–2193.
423. *Prins G., Cordfunke E.H., Depaus R.* Investigations of uranium carbonitrides. III Nitrogen vapour pressures and thermodynamic properties // *J. Nuclear Materials*. 1980. Vol. 89, No. 2–3. P. 221–228.
424. *Olson W.M., Mulford R.N.R.* The decomposition pressure and melting point of uranium mononitride // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, No. 4. P. 952–954.
425. *Olson W.M., Mulford R.N.R.* The decomposition pressure and melting point of thorium mononitride // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, No. 4. P. 1223–1226.
426. *Aronson S., Auskern A.B.* Vapor pressure measurements of thorium nitrides // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70, No. 12. P. 3937–3941.
427. *Gingerich K.A.* Vaporization of uranium mononitride and heat sublimation uranium // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, No. 10. P. 4433–4439.
428. *Bugl J., Bauer A.A.* Phase relations in the system uranium-nitrogen // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. Vol. 47, No. 9. P. 425–429.
429. *Benz R., Hutchinson W.B.* U + N₂ reaction layer growths // *J. Nucl. Mater.* 1970. Vol. 36, No. 2. P. 135–146.
430. *Sano T., Katsura M., Kai H.* The stable composition range and decomposition pressure of UC-UN solid solution (SM-98/20) // In: *Thermodynamics of nuclear materials*. 1967. Vienna: IAEA. 1968. P. 301–315.
431. *Vozzella P.A., Miller A.D., DeCrescente M.A.* The thermal decomposition of uranium nitride // Middletown: Connecticut air. nucl. eng. lab. 1962. 10 p. (Techn. doc. rep.; CNLM-5066).
432. *Benz R., Bowman M.G.* Some phase equilibria in the uranium-nitrogen system // *J. Amer. Chem. Soc.* 1966. Vol. 88, No. 2. P. 264–268.
433. *Inouye H., Leitnaker J.M.* Equilibrium nitrogen pressures and thermodynamic properties of UN // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. Vol. 51, No. 1. P. 6–9.
434. *Vozzella P.A., DeCrescente M.A.* Thermodynamic properties of uranium mononitride // Middletown: Connecticut air. nucl. eng. lab. 1965. 18 p. (Techn. doc. rep. PWAC-479).
435. *Андріевський Р.А., Хромоножкін В.В., Галкін Е.А., Митрофанов В.И.* Исследования испарения карбида, нитрида и карбонитрида урана // *Атом. Энергия*. 1969. 26. № 6. С. 494–498.
436. *Chiotti P.* Experimental refractory bodies of high-melting nitrides, carbides and uranium dioxide // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1952. Vol. 35, No. 5. P. 123–130.
437. *Hoening C.L.* Phase equilibria, vapor pressures and kinetic studies in the uranium-nitrogen system // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1971. Vol. 54, No. 8. P. 391–398.
438. *Tennery V.J., Godfrey T.G., Potter R.A.* Sintering of UN as a function of temperature and N₂ pressure // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1971. Vol. 54, No. 7. P. 327–331.
439. *Naoumidis A., Stocker H.J.* Thermodynamic data of UN_x (x = 1,5–1,75) // *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1967. No. 8. P. 193–200.
440. *Katsura M., Sano T.* The uranium-nitrogen system // *J. Nucl. Sci. and Technol.* 1967. Vol. 4, No. 6. P. 283–288.

441. Gross P., Hayman C., Clayton H. Heats of formation of uranium silicides and nitrides // In: Thermodynamics of nuclear materials. 1961. Vienna: IAEA. 1962. P. 653–665.
442. Muller F., Ragoss H. Disorder in cubic uranium sesquinitride. (SM-98/14) // In: Thermodynamics of nuclear materials. 1967. Vienna: IAEA. 1968. P. 257–262.
443. Naoumidis A., Stocker H.J. Stability of UC-UN solid solutions in the presence of free carbon (SM-98/16) // In: Thermodynamics of nuclear materials. 1967. Vienna: IAEA. 1968. P. 287–300.
444. Sasa Y., Atoda T. Nonstoichiometric hexagonal close-packed uranium sesquinitride // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53, No. 2. P. 102–105.
445. Fujino T., Tagawa H. Non-stoichiometry in uranium sesquinitride // J. Phys. and Chem. Solids. 1973. Vol. 34, No. 10. P. 1611–1626.
446. Benz R., Balog G., Baca B.H. U- UO_2 - UN_2 phase diagram // High Temp. Sci. 1970. Vol. 2, No. 3. P. 221–251.
447. Olson W.M., Mulford R.N.R. The melting point and decomposition pressure of neptunium mononitride // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, No. 9. P. 2932–2934.
448. Anselin F., Peseard R. Sur la volatilité du carbure et du nitrure de plutonium // C. r. Acad. sci. 1962. Vol. 255, No. 4. P. 698–700.
449. Olson W.M., Mulford R.N.R. The decomposition pressure of plutonium nitride // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68, No. 5. P. 1048–1051.
450. Kent R.A., Leary J.A. Mass-spectrometric studies of plutonium compounds at high-temperatures. The vaporization of PuN // High Temp. Sci. 1969. Vol. 1, No. 2. P. 176–180.
451. Pardue W.M., Storhok V.W., Smith R.A. Properties of plutonium mononitride and its alloys // In: Plutonium-1965. Ed. A. E. Kay, M. B. Waldron. London: Chapman and Hall. 1967. P. 721–738.
452. Alexander C.A., Ogden J.S., Pardue W.M. Vaporization of PuN and alloys of UN-PuN // Columbus: Battelle memorial inst. 1967. (Techn. doc. rep. BMI-1809).
453. Marcon J.P., Paitreau J. Vaporization du mononitride de plutonium // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. Vol. 32, No. 2. P. 463–467.
454. Sedmidubsky D., Konings R.J.M., Novak P. Calculation of enthalpies of formation of actinide nitrides // Journal of Nuclear Materials. 2005. Vol. 344. P. 40–44.
455. Zhang Jun, Xie Er-Qing, Fu Yu-Jun, Li Hui, Shao Le-Xi. Получение тонких пленок p-ZnO in situ окислением Zn_3N_2 // Wuli xuebao = Acta phys. sin. 2007. Vol. 56, No. 8. P. 4914–4919.
456. Sokol A.G., Palyanov Yu.N., Surovtsev N.V. Incongruent melting of gallium nitride at 7.5 GPa // Diamond and Relat. Mater. 2007. Vol. 16, No. 3. P. 431–434.
457. Yu Rong, Zhan Quian, De Jonghe Lutgard C. Crystal structures of and displacive transitions in OsN_2 , IrN_2 , RuN_2 and RhN_2 // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46, No. 7. P. 1136–1140.
458. Wang Hongfa, Guo Wali, Wu Jianhua, Wang Huan. Исследование синтеза нитрида молибдена, обладающего высокой удельной площадью поверхности // Shiyou lianzhi yu huagong = Petrol. Process. and Petrochem. 2007. Vol. 38, No. 5. P. 14–18.
459. Кузнецов Д.Л., Угодников Г.Г., Филатов И.Е. Синтез нитрида никеля методом распыления никелевой мишени ионным пучком азота // (Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург). Письма в ЖТФ. 2008. 34. № 2. С. 90–95.
460. Майдан Д.А. Химическая стадийность образования нитридов металлов группы железа в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азиды натрия и галлоидных солей аммония // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Техн. науки. 2007. № 2. С. 192–195.
461. Новожинов В.А., Перов Э.И., Татаева Ю.В. Расчет энергий кристаллических решеток нестехиометрических нитридов переходных металлов IV-VI групп // 10 Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических

материалах» (ФХП-10), Кемерово, 10–12 окт., 2007: Доклады. Т. 1. Кемерово: Кузбассвузиздат. 2007. С. 345–347.

462. Wang Lijie, Warburton Peter L., Mezey Paul G. A theoretical study of nitrogen-rich phosphorus nitrides $P(N)_m$ // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109, No. 6. P. 1125–1130.

463. Шишков В.И. Термодинамические свойства нитрида ванадия // 15 Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 27 июня–2 июля 2005: Тезисы докладов. Т. 1. М. 2005. С. 241.

464. Yang Shangfeng, Kalbac Martin, Popov Alexey, Dunsh Lothar. Gadolinium-based mixed-metal nitride clusterfullerenes $GdSc_xN@C_{80}$ ($x = 1, 2$) // ChemPhysChem. 2006. Vol. 7, No. 9. P. 1990–1995.

465. Hao J.-A., Zheng H.-P. Теоретический расчет структуры и свойств кластера Ga_6N_6 // Wuli xuebao = Acta phys. sin. 2004. Vol. 53, No. 4. P. 1044–1049.

466. Champion Yannick. Evaporation and condensation for metallic nanopowders // Ann. chim. Sci. mater. 2006. Vol. 31, No. 3. P. 281–294.

467. Sienz S., Gerlach J.W., Höche T., Sidorenko A., Rauschenbach B. Ion beam-assisted molecular-beam epitaxy: A method to deposit gallium nitride films with high crystalline quality // Thin Solid Films. 2004. Vol. 458, No. 1–2. P. 63–66.

468. Kerkines Ioannis S.K., Mavridis Aristides. On the electron affinity of SiN and spectroscopic constants of SiN^- // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123, No. 12. P. 124301/1–124301/6.

469. Трусков Д.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана и циркония с применением азидов натрия и комбинаций элементного и оксидного сырья: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук // Самар. гос. техн. ун-т. Самара. 2005. 19 с.

470. Dieselah Charles L. (IV), El-Kadri Oussama M., Heeg Mary Jane, Winter Charles H. Preparation and characterization of molybdenum and tungsten nitride nanoparticles obtained by thermolysis of molecular precursors // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14, No. 21. P. 3167–3176.

471. Горюхов Л.Н., Бергман Г.А., Гусаров А.В., Шенявская Е.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства нитридов актиноидов // 15 Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 27 июня – 2 июля, 2005: Тезисы докладов. Т. 1. М. 2005. С. 30.

472. Каржавин В.К. Термодинамические свойства элементов платиновой группы // 15 Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 27 июня–2 июля, 2005: Тезисы докладов. Т. 1. М. 2005. С. 75.

473. Averkiev Boris B., Boldyrev Alexander I. Probing the structure and bonding in Al_6N^+ and Al_6N by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, No. 1. P. 34–41.

474. Von Appen Jörg, Lumey Marck-Willem, Dronskowski Richard. Mysterious platinum nitride // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45, No. 26. P. 4365–4368.

475. Zhu Yu, Jiang Gang, Fang Fang, Yu Gui-Feng, Zhu Zheng-He. Структура и функции потенциальной энергии молекул PdN и PdN_2 // Wuli huaxue xuebao = Acta Phys.-chim. sin. 2006. Vol. 22, No. 5. P. 538–541.

476. Duan Hong-Xia, Li Qian-Shu. A series of novel aromatic compounds with a planar N_6 ring // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 432, No. 1–3. P. 331–335.

477. Shiozawa H., Rauf H., Pichler T., Grimm D., Liu X., Knupfer M., Kalbac M., Yang S., Dunsch L., Büchner B., Batchelor D. Electronic structure of the trimetal nitride fullerene $Dy_3N@C_{80}$ // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72, No. 19. P. 195409/1–195409/5.

478. Liu Dan, Hagelberg Frank, Park Sung Soo. Charge transfer and electron back-donation in metallofullerenes encapsulating NSc_3 // Chem. Phys. 2006. Vol. 330, No. 3. P. 380–386.

479. *Wried H.A., Gonzalez O.L.* The solubility of nitrogen in solid iron-nickel alloys near 1000 C // Transactions of the Metallurgical Society of Aime. 1961. Vol. 22, No. 3. P. 532–535.
480. *Turkdogan E.T., Fenn E.M.* A note on non-stoichiometric vanadium nitrides // J. Less-Common Metals. 1955. Vol. 181, No. 4. P. 343–344.
481. *Klod Sabrina, Zhang Lin, Dunsch Lothar.* The role of the cluster on the relaxation of endohedral fullerene cage carbons: a NMR spin-lattice relaxation study of an internal relaxation reagent // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, No. 18. P. 8264–8267.
482. *Bailey Edward, McMillan Paul F.* High pressure synthesis of superconducting nitrides in the MoN-NbN system // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20, No. 20. P. 4176–4182.
483. *Шушков В.И., Жихарев В.М.* Термодинамические свойства нитрида ванадия // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 15. С. 46–48.
484. *Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И.* Термодинамический анализ углероднотермического процесса получения карбида и нитрида бора // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2011. № 2. С. 3–6.
485. *Pradhan Gopal K., Kumar Anil, Deb S.K., Waghmare Umesh V., Narayana Chandrabhas.* Elastic and structural instability of cubic Sn_3N_4 and C_3N_4 under pressure // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82, No. 14. P. 144112/1–144112/5.
486. *Li Yinwei, Ma Yanming.* Crystal structure and physical properties of OsN: First-principle calculations // Solid State Commun. 2010. Vol. 150, No. 15–16. P. 759–762.
487. *Xing G.Z., Wang D.D., Yao B., Ah Qune L.F.N., Yang T., He Q., Yang J.H., Yang L.L.* Structural and electrical characteristics of high quality (100) orientated- Zn_3N_2 thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108, No. 8. P. 083710/1–083710/5.
488. *Kundoo S., Saha P., Chattopadhyay K.K.* Structural characterisation of crystalline carbon nitride thin films synthesised by electrolysis of urea-methanol solution // (Индия, Jadavpur University, Kolkata). Adv. Appl. Ceram.: Struct., Funct. and Bioceram. 2006. Vol. 105, No. 2. P. 73–77.
489. *Микушкин В.М., Брызгалов В.В., Гордеев Ю.С., Давыдов В.Ю.* Образование и распад нитридов под действием ионных пучков: Докл. [18 Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2007), Москва, авг. 2007] // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. 72. № 5. С. 645–651.
490. *Segev David, Van de Walle Chris G.* Electronic structure of nitride surfaces: Докл. [1 International Symposium on Growth of Nitrides (ISGN-1), Linköping, 4–7 June, 2006] // J. Cryst. Growth. 2007. Vol. 300, No. 1. P. 199–203.
491. *Hashimoto Tadao, Fujito Kenji, Sharma Rajat, Letts Edward R., Fini Paul T., Speck James S., Nakamura Shuji.* Phase selection of microcrystalline GaN synthesized in supercritical ammonia // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291, No. 1. P. 100–106.
492. *Shin T.I., Lee H.J., Lee J.H., Kim S.-W., Suh S.J., Yoon D.H.* Bulk GaN single crystal growth and characterization using various alkali metal flux: Докл. [3 Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-III), Beijing, 16–19 Oct. 2005] // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 292, No. 2. P. 216–220.
493. *Jian J.K., Wang G., Wang Cong, Yuan W.X., Chen X.L.* GaN single crystals grown under moderate nitrogen pressure by a new flux: Ca_3N_2 // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291, No. 1. P. 72–76.
494. *Boćkowski M., Grzegory I., Kamler G., Lucznik B., Krukowski S., Wróblewski M., Kwiatkowski P., Jasik K., Porowski S.* Platelets and needles: Two habits of pressure-grown GaN crystals: Докл. [4 International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors, Makino, 17–22 Oct. 2006] // J. Cryst. Growth. 2007. Vol. 305, No. 2. P. 414–420.
495. *Zhang Zhuxia, Chi Mei, Han Peide, Liu Xuguang, Xu Bingshe.* What is stable structure about $\text{Tb}_3\text{N}@\text{C}_{84}$? IPR or IPR-violating // J. Mol. Struct. Theochem. 2008. Vol. 857, No. 1–3. P. 1–6.

496. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. Термодинамический анализ состояния продуктов деления в уран-плутониевом нитриде в зависимости от выгорания // 5 Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006», Дубна, 23–27 окт. 2006: Тезисы докладов. Озерск (Челяб. обл.): ПО «Маяк». 2006. С. 92.
497. Безносиков Б.В. Прогноз нитридов со структурой антиперовскита // Журн. структур. химии. 2003. 44. № 5. С. 973–976.
498. Costales Aurora, Kandalam Anil K., Pandey Ravindra. Theoretical study of neutral and anionic group III nitride clusters: $M_n N_n$ ($M = Al, Ga$ and In ; $n = 4–6$) // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, No. 19. P. 4508–4514.
499. Gregory Duncan H., O'Meara Paul M., Gordon Alexandra G., Siddons Daniel J., Blake Alexander J., Barker Marten G., Hamor Thomas A., Edwards Peter P. Layered ternary transition metal nitrides; synthesis, structure and physical properties: Докл. [13 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Stresa, 4–7 Apl. 2000] // J. Alloys and Compounds. 2001. 317–318. P. 237–244.
500. Jacob K.T., Verma R., Mallya R.M. Nitride synthesis using ammonia and hydrazine — a thermodynamic panorama // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37, No. 20. P. 4465–4472.
501. Jain Akhil, Brezinsky Kenneth. Microwave-assisted combustion synthesis of tantalum nitride in a fluidized bed. (США, University of Illinois at Chicago) // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, No. 2. P. 222–226.
502. Ioffe I.N., Ievlev A.S., Boltalina O.V., Sidorov L.N., Dorn H.C., Stevenson S., Rice G. Electron affinity of some trimetallic nitride and conventional metallofullerenes. Vol. 213, No. 2–3. P. 183–189.
503. Соложенко В.Л., Соложенко Е.Г., Ламе К. Синтез турбостратного нитрида углерода // Сверхтверд. матер. 2002. № 5. С. 95–96.
504. Ma Wen-Jin, Wu Hai-Shun. Изучение структуры и устойчивости кластеров $Al_m N$ ($m = 2–9$) методом теорий функционала плотности // Wuli huaxue хуебао = Acta Phys.-Chim. Sin. 2003. 19. № 10. С. 927–932.
505. Costales Aurora, Pandey Ravindra. Density functional calculations of small anionic clusters of group III nitrides // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, No. 1. P. 191–197.
506. Zhou S.M., Feng Y.S., Zhang L.D. A physical evaporation synthetis route to large-scale GaN nanowires and their dielectric properties // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 369, No. 5–6. P. 610–614.
507. Paskova T., Darakchieva V., Paskov P.P., Sodervall U., Monemar B.J. Growth and separation related properties of HVPE — GaN free-standing films // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 246, No. 3–4. P. 207–214.
508. Kniep Rüdiger, Haberecht Jörg. Siliciumsubnitrid: Заявка 10125629 Германия. МПК⁷ С 01 В 21/068, С 04 В 35/587. Max-Plank-Ges. zur Förderung der Wissenschaften e. V. № 10125629.9; Заявл. 25.05.2001. Оpubл. 05.12.2002.
509. Cao Y.G., Chen H., Li J.T., Ge C.C., Tang S.Y., Tang J.X., Chen X. Formation of α - Si_3N_4 whiskers with addition of NaN_3 as catalyst // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 234, No. 1. P. 9–11.
510. Li Yaogang, Gao Lian. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobium nitride powders // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, No. 7. P. 1205–1207.
511. Tan Jianhong. Изучение структуры и термодинамической устойчивости молекулы $PuN_{2(r)}$. // Sichuan shifan daxue хуебао. Ziran kexue ban = J. Sichuan Norm. Univ. Natur. Sci. 2003. Vol. 26, No. 3. P. 297–299.
512. Iezzi Eriке B., Duchamp James C., Fletcher Kerra R., Glass Thomas E., Dorn Harry C. Lutetium-based trimetallic nitride endohedral matallotullernes: new contrast agents // Nano Lett. 2002. Vol. 2, No. 11. P. 1187–1190.

513. Дымонт В.П., Некрашевич Е.М., Гончаров В.С., Паньков В.В. Термобарический синтез тетрагонального нитрида углерода // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. н. 2002. Vol. 128, № 4. С. 92–95.

514. *Chuchev K., BelBruno J.J.* Electronic structure of C_5N_2 , C_6N_2 and isoelectronic molecules // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, No. 11. P. 1887–1890.

515. *Li Qian Shu, Cheng Li Ping.* Aromaticity of square planar N_4^{2-} in the M_2N_4 ($M = Li, Na, K, Rb, \text{ or } Cs$) species // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, No. 16. P. 2882–2889.

516. *Zhao Jun Fang, Li Nan, Li Qian Shu.* A kinetic stability study of MN_5 ($M = Li, Na, K, \text{ and } Rb$) // Theor. Chem. Accounts. 2003. Vol. 110, No. 1. P. 10–18.

517. *Cheng Li Ping, Li Qian Shu.* Theoretical study of nitrogenrich BeN_4 compounds // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108, No. 4. P. 665–670.

518. *Wu Hai-Shun, Xu Xiao-Hong, Jia Jian-Feng.* Структура и устойчивость клеточных кастетов $B_{24}N_{24}$ // Huaxue xuebao = Acta chim. Sin. 2004. Vol. 62, No. 1. P. 28–33.

519. *Kim Young Dok, Stolcic Davor, Fischer Matthiai, Gantefor Gerd.* Reaction of tungsten anion clusters with molecular and atomic nitrogen // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, No. 19. P. 10307–10312.

520. *Lacoste Francois.* Procédé de synthèse de nitrure de calcium. Заявка 2841893 Франция. МПК⁷. С 01 F 11/00, С 01 В 21/06. № 0208269. Заявл. 02.07.2002. Опубл. 09.01.2004.

521. *Li Quan, Wang Hong-Yan, Zhu Zheng-He.* Структура и аналитическая функция потенциальной энергии молекул PuN и PuN_2 в основном состоянии // Huaxue xuebao = Acta chim. sin. 2003. Vol. 61, No. 12. P. 1930–1933.

522. *De Proft Frank, Fowler Patrick W., Havenith Remco W.A., Von Ragué Schleyer Paul, Van Lier Gregory, Geerlings Paul.* Ring currents as probes of the aromaticity of inorganic monocycles: P_5^- , As_5^- , S_2N_2 , $S_3N_3^-$, $S_4N_3^+$, $S_4N_4^{2+}$, $S_5N_5^+$, S_4^{2+} and Se_4^{2+} // Chem. Eur. J. 2004. Vol. 10, No. 4. P. 440–950.

523. *Campanera Josep M., Bo Carles, Olmstead Marilyn M., Balch Alan L., Poblet Josep M.* Bonding within the endohedral fullerenes $Sc_3N@C_{78}$ and $Sc_3N@C_{80}$ as determined by density functional calculations and reexamination of the crystal structure of $\{Sc_3N@C_{78}\} \cdot \{Co(OEP)\} \cdot 1,5(C_6H_6) \cdot 0,3(CHCl_3)$ // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106, No. 51. P. 12356–12364.

524. *Bugl J., Bauer A.A.* Thermodynamics of the U_2N_3 Phase Region // J. Met. Soc. Aur. Inst. Mining, 1964. Vol. 1, No. 13. P. 215–224.

525. *Lapat P.E., Holden R.B.* Thermodynamics of the Uranium-Nitrogen System // OsTi Identifier (4141804) UNC-5080. Technical Report. 1963. Vol. 06, No. 15. P. 225–232.

526. *Пирсон Энде.* Термодинамика нитридов металлов и растворов азота в железе и стали. Pearson J., Ende J.C. The thermodynamics of metal nitrides and of nitrogen in iron and steel // J. Iron and Steel Inst (London). 1953. Vol. 175, No. 1. P. 52–58.

527. *Hume-Rothery William.* Metallic carbides and nitrides of the type MX // Philos. Mag. 1953. Vol. 44, No. 357. P. 1154–1160.

528. *Самсонов Г.В.* Некоторые физико-химические свойства соединений переходных тугоплавких металлов с бором, углеродом и азотом и особенности их двойных сплавов // Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР. 1956. 27. С. 97–125.

529. *Parthe Erwin.* Structures and structural relations of refractory metallic compounds // Powder Metallurgy Bull. 1956. Vol. 7, No. 3–6. P. 138–145.

530. *Самсонов Г.В.* Теплота образования боридов некоторых переходных металлов // Ж. физ. химии. 1956. 30. № 9. С. 2057–2060.

531. *Gaume-Mahn F., Mme.* Composés réfractaires des métaux des terres rares: borures, carbures, nitrures, sulfures // Bull. Soc. chim. France. 1956. No. 11–12. P. 1862–1867.

532. *Ормонт Б.Ф.* Энергии атомизации и теплоты образования некоторых карбидов и нитридов и наиболее вероятные значения энергии диссоциации азота и энергии сублимации углерода // Журн. физ. химии. 1959. 33. № 7. С. 1455–1460.

533. *Darras R., Loriers H.* Diagrammes de variations d'énergie libre de formation des composés métalliques. Applications // Rapp. CEA. 1960. No. 1582. 15 p. ill.

534. *Самсонов Г.В.* Электронное строение и свойства нитридов тугоплавких металлов // Журн. структурн. химии. 1960. № 4. С. 447–452.

535. *Elliott John F., Gleiser Molly.* Thermochemistry for steelmaking // Vol. I. London-Paris, Pergamon Press; Reading, Mass. London, Addison. Wesley Publ. Co., Inc. 1960. VIII. 296 p. ill.

536. *Ревзин И.Г., Касьянов Л.Г.* Способ получения нитридов металлов // Авт. св. СССР 141854. 14.11.61.

537. *Репенко К.Н.* Нитриды и их свойства // Сб. научн. тр. Укр. н.-и. ин-т огнеупоров. 1962. Вып. 6(53). С. 100–119.

538. *Dell R.M., Allbutt M.* The nitrides and sulphides of uranium, thorium and plutonium: a review of present knowledge // Res. Group. U. K. Atomic Energy Author. 1963. N AERE-R 4253. 48 p.

539. *Фесенко В.В., Болгар А.С.* Скорость испарения и давление пара карбидов, силицидов, нитридов, боридов // Порошк. металлургия. 1963. № 1. С. 17–25.

540. *Wicks C.E., Bloch F.E.* Thermodynamic properties of 65 elements their oxides, halides, carbides, and nitrides // Bull. Bur. Mines. 1963. No. 605. iv. 146 p. ill.

541. *Лютая М.Д., Самсонов Г.В., Хорьяков О.Т.* О нитридах германия // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9, № 7. С. 1529–1533.

542. *Ощерин Б.Н.* О расчете энергии атомизации карбидных и нитридных фаз внедрения. (В сб.: Высокотемпературн. неорган. соединения). Киев: Наукова думка. 1965. С. 196–198.

543. *Ария С.М., Прокофьева Е.А.* Исследование нитридов металлов. I. Пернитрид бария // Сб. статей по общей химии. Изд-во АН СССР. М.-Л. 1953. 1. С. 9–18.

544. *Hahn H., Juza R.* Untersuchungen über die nitride von cadmium, gallium, indium und germanium. Metallamide und metallnitride. VIII.mitteilung // Z. Anorg. Allg. Chem. 1940. Vol. 244. P. 111–123.

545. *Neugebauer C.A., Margrave J.L.* The Heat of Formation of aluminium nitride // Z. Anorg. Allg. Chem. 1957. Vol. 290. P. 82–86.

546. *Madar Roland, Gilles Lucien, Rouault Alain, Bouchaud Jean-Pierre, Fruchart Eliane, Lorthioir Gérard, Fruchart Robert.* Six nouveaux nitrures ternaires du manganèse. Etude des transitions du premier ordre dans les nitrures et carbures complexes de structure perovskite // С. r. Acad. sci. 1967. C264. No. 3. P. 308–311.

547. *Лютая М.Д., Гончарук А.Б.* Получение нитридов празеодима и неодима // Журн. прикл. химии. 1966. 39. № 10. С. 2163–2166.

548. *Гельд П.В., Цхай В.А., Швейкин Г.П., Перляев В.А.* Влияние М-М-взаимодействий на структурные и термодинамические свойства карбидов, нитридов и окислов металлов IVa и Va подгрупп // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3, № 10. С. 1835–1841.

549. *Gregory I., Jun J., Bockowski M., Krukowski St., Wroblewski M., Lucznik B., Porowski S.* III-V nitrides-thermodynamics and crystal growth at high N_2 pressure // J. Phys. Chem. Solids. 1995. Vol. 56, No. 3/4. P. 639–647.

550. *Войтович Р.Ф.* Расчет приведенных термодинамических потенциалов некоторых карбидов и нитридов // Порошк. металлургия. 1967. № 2. С. 40–43.

551. *Jensen F., Toftlund H.* Structure and stability of C_{24} and $B_{12}N_{12}$ isomers // J. Chemical Physics Letters. 1993. Vol. 201, No. 1, 2, 3, 4. P. 89–96.

552. *Enk Eduard, Nickl Julius.* Verfahren zur Herstellung von hochreinen, kristallinen Carbiden, Nitriden oder Boriden durch Sublimation // Wacker-Chemie G. m. b. H. Пат. ФРГ, кл. 12с. 2. (В 01d). № 1222478, заявл. 8.10.59, опубли. 11.07.68.

553. *Ettmaer P., Kieffer R., Hattinger F* // Metallwissenschaft und Technik. 1974. Vol. 28. P. 1151–1154.

554. *Резницкий Л.А.* О форме зависимости теплоты образования от состава в области гомогенности тугоплавких соединений // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4, № 5. С. 706–710.

555. *Fontbonne A., Gilles J.-C.* Nouveaux nitrures de tantale. Nitrure et oxynitrures mixtes de tantale et de niobium // Rev. internat. hautes températ. et réfract. 1969. Vol. 6, No. 3. XIII. P. 181–191.

556. *Фесенко В.В., Болгар А.С., Гордиенко С.П., Гусева Е.А., Рыклиц Э.А., Турчин А.Г.* Исследование испарения и термодинамических свойств тугоплавких соединений // В сб. Теплофиз. свойства твердых тел при высоких температурах. Т. 1. М. 1969. С. 207–216.

557. *Schick H.L.* Thermodynamics of certain refractory compounds // Perform. High Temperat. Syst. Vol. 1. New York-London Paris. 1968. P. 9–17.

558. *Тазава Хироаки.* Термодинамические свойства нитридов актинидов. Нихон гэнсирёку гаккайси, Nihon genshiryoku gakkaiishi // J. Atom. Energy Soc. Jap. 1970. Vol. 12, No. 11. P. 658–665.

559. *Novion Chalres-Henri de.* Contribution à l'étude de la structure électronique des carbures et nitrures d'actinides // (Thèse). Rapp. CEA. 1970. Np. 4113. 153 p., ill.

560. *Gingerich Karl A.* Mass spectrometric investigation of gas phase reactions during sublimation // J. Cryst. Growth. 1971. 9. May. P. 31–45.

561. *Katsura Masahiro, Sano Tadao.* Beitrag zum uran-stickstoff-system // Technol. Repts Osaka Univ. 1970. 20. Oct. S. 451–459.

562. *Chen X-long, Lan Yu-cheng, Liang Jing-kui, Cheng Xiang-rong, Xu Yan-ping, Jiang Pei-zhi, Lu Kun-quan, Xu Tao.* Structure and heat capacity of wurtzite GaN from 113 to 1073K // Chin. Phys. Lett. 1999. Vol. 16, No. 2. P. 107–108.

563. *Sata Toshiyuki, Ito Yoshitaka, Sasamoto Tadashi.* Применение масс-спектрокопии для анализа неорганических веществ // Сэрамикусу, Ceramics Jap. 1971. 6. No. 9. P. 692–698.

564. *Pisch A., Schmid-Fetzer R.* In situ decomposition study of GaN thin films // Journal of Crystal Growth. 1998. Vol. 187. P. 329–332.

565. *Phillips J.C.* Heats of formation of interstitial compounds and their alloys // J. Phys. and Chem. Solids. 1973. Vol. 34, No. 6. P. 1051–1058.

566. *Kotlar Alain, Achour Mohamed, Dode Maurice.* Détermination des pressions partielles d'azote en équilibre avec les nitrures non-stoechiométriques du système Cr-N entre 900 et 1100°C pour les compositions $0,37 < N/Cr < 0,98$ // Rev. chim. miner. 1973 (1974). Vol. 10, No. 4. P. 651–659.

567. *Васильев В.М., Мартынов С.З., Павлов Ю.А., Петров Ю.М.* Термодинамика осаждения нитрида циркония из газовой фазы // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1975. № 1. С. 11–15.

568. *Самсонов Г.В., Гончарук А.Б., Бартицкая Т.С.* Современное состояние перспективы развития исследований нитридов // В сб. Исследование нитридов. Киев. 1975. С. 3–22.

569. *Miedema A.R.* Об энтальпиях образования твердых сплавов. II. On the heat of formation of solid alloys. II // J. Less-Common Metals. 1976. Vol. 46, No. 1. P. 67–83.

570. *Иванова Л.И.* Соотношение между приведенным термодинамическим потенциалом и энтропией у галогенидов, халькогенидов, нитридов и карбидов // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50, № 1. С. 234–237.

571. *Криворучко В.М.* Получение тугоплавких соединений из газовой фазы. М.: Атомиздат. 1976. 120 с., ил.

572. Борисов Ю.А. Использование в приближенных молекулярных расчетах волновых функций, неполностью удовлетворяющих перестановочной симметрии // В сб. Квант. химия. Кишнев: Штиинца. 1975. Б-29.

573. Куртчиев Е.П., Рубцов Ю.И., Сорокина Т.В., Питюлин А.Н. Стандартные энтальпии образования нитридов тантала // Редколлегия «Журн. физ. химии» АН СССР. М. 1976. 10 с., библиогр. 5 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 13 апр. 1976 г. № 1235-76 Деп.).

574. Lukas Wojciech, Skudlarski-Krzyzstof. Испарение соединений редкоземельных элементов. Parowanie związków pierwiastów ziem rzadkich // Pr. nauk. Inst. chem. nieorgan. i metalurg., pierwiast. rzadkich PWr. 1976. № 28. 285 с.

575. Lang J., Laurent Y., Maunaye M., Marchand R. Нитриды — структуры и рост кристаллов. Nitrides — structures and crystal growth // Progr. Cryst. Growth and Charact. 1979. 2. No. 3. P. 207–235.

576. Гусев А.И. Энергия химических связей в нитридах титана и циркония // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24, № 12. С. 3177–3182.

577. Греков Ф.Ф., Дубровский Г.П., Зыков А.М. Строение и химическая связь в тройных нитридах типа $A^{IV}B^{IV}N_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 11. С. 1965–1969.

578. Kanai Masahiro, Kikuchi Tadashi, Furuya Keiichi. Изучение механизма разложения нитридов и оксидов при вакуумном плавлении // Бунсэки кагаку, Bunseki kagaku. 1980. Vol. 29, No. 10. P. 694–698.

579. Малахов Я.С., Малахов В.Я. Об особенностях химической связи в нитридах *sr*-элементов III группы // Электрон. строение и физ.-хим. свойства тугоплавк. соед. и сплавов. Докл. 9-го Всес. симпоз. Ивано-Франковск. 1979. Киев. 1980. С. 102–108.

580. Carlson K.D., Clavdon C.R., Moser C. Electronic structure and ground-state properties of titanium mononitride // J. Chemical Physics. 1967. Vol. 46, No. 12. P. 4963–4969.

581. Nobuzo Terao. Structure des nitrides de niobium // Japanese Journal of Applied Physics. 1965. Vol. 4, No. 5. P. 353–357.

582. Niessen A.K., De Boer F.R. The enthalpy of formation of solid borides, carbides, nitrides, silicides and phosphides of transition and noble metals. Boron, Borides and Related Compounds. Proc. 7th Int. Symp., Uppsala. 1981 // J. Less-Common Metals. 1981. Vol. 82, No. 1–2. P. 75–80.

583. Van Uitert L.G. A comparison of melting point relations for metals, tetrahedral semiconductors, and metal carbides and nitrides with the rocksalt structure // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52, No. 9. P. 5547–5552.

584. Pankratz L.B. Thermodynamic data evaluation. Proceedings of the Workshop on Techniques for Measurement of Thermodynamic Properties, Albany, Orc., Aug. 21–23, 1979 // Inf. Circ. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter. 1981. № 8853. P. 309–311. Discuss. P. 311–312.

585. Frurip D.J., Chatillon C., Blander M. Entropies and free energy of the gaseous molecules MX_n ($3 \leq n \leq 6$), M_2X_4 , M_2X_6 , M_2SO_4 , and MOH calculated from a dimensional model // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86, No. 5. P. 647–653.

586. Кулик О.П., Гончарук А.Б., Бартницкая Т.С. Химические свойства нитридов // Тугоплавк. нитриды. Киев. 1983. С. 78–88.

587. Iwata Saburo, Hayakawa Kenji, Arizumi Tetsuya. Получение ультратонких нитридных частиц элементов IIIA, IVA, VA, VIA групп методом реактивного испарения // Дзайрё. J. Soc. Mater. Sci. Jap. 1983. No. 360. P. 943–947.

588. Lau W.M., Westwood N.P.C., Palmer M.H. A photoelectron/photoionisation and ab initio study of the S_3N_3 radical produced by vaporisation of $(SN)_x$ // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. No. 12. P. 752–753.

589. Косолапова Т.Я., Бартницкая Т.С., Кулик О.П. Современное состояние исследований в области нитридов и материалов на их основе // Высокотемператур. нитриды и материалы на их основе. Киев. 1985. С. 3–21.

590. Lau W.M., Westwood N.P.C., Palmer M.H. Vaporization of $(\text{SN})_x$: He I photoelectron spectrum and ab initio calculations for the S_3N_3 radical // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, No. 12. P. 3229–3237.

591. Smrcok C. Rietveld refinement of two vusstoichiometric vanadium nitrides // 14th Int. Congr. Crystallogr. Perth. 12–20 Aug. 1987. Collect. Abstr. Nedlands. 1988. P. 232.

592. Каптай Д., Ахмедов С.Н., Борисоглебский Ю.В., Залите И.В. Термодинамические свойства металлоподобных тугоплавких соединений и их интерметаллидов с алюминием // Изв. АН ЛатвССР. Сер. Хим. 1989. № 2. С. 174–181.

593. Феночка Б.Ф., Гордиенко С.П. Масс-спектрометрическое исследование испарения нитрида скандия // Порошк. металлургия. 1989. № 3. С. 43–45.

594. Kunze K.L., Harrison I.F. Geometric structures of the metal cations ScN^+ , TiN^+ , VN^+ and CrN^+ // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93, No. 8. P. 2983–2997.

595. Indlekofer G., Mariot J.-M., Lengauer W., Beauprez E., Oelhafen P., Hague C.F. Electronic structure of stoichiometric and substoichiometric vanadium nitride from photoelectron spectroscopy // Solid State Commun. 1989. Vol. 72, No. 5. P. 419–423.

596. Красовская Л.И. Численное исследование испарения порошков титана, алюминия, кремния при плазмохимическом получении нитридов // Препр. АН БССР. Ин-т тепло- и массообмена. 1989. 29. С. 1–29.

597. Matsuo J., Nakamura J., Hirano H., Yamada T., Tanaka K., Tamaru K. Synthesis of surface nitride on Pd (100) surface by a reaction of NO with H_2 // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93, No. 23. P. 7747–7749.

598. Новиков Д.Л., Ярмошенко Ю.М., Ивановский А.Л., Губанов В.А. Электронная структура и химическая связь в нестехиометрических нитридах циркония // Журн. структур. химии. 1989. Т. 30, № 5. С. 82–89.

599. Черняева В.В., Моисеев Г.К., Митрофанов Б.В., Маришук Л.А. Образование и устойчивость нитридов переходных металлов IV–VI групп и алюминия // Порошк. металлургия. 1990. № 5. С. 59–63.

600. Agrafiotis C., Majorowski S., Puszyski J.A., Hlavacek V. Combustion synthesis of transition metal nitrides at elevated pressures // 1st Int. Ceram. Sci. and Technol. Congr. Anaheim. Calif. Oct. 31–Nov 3. 1989: Meet. Abstr. – [Columbus (Ohio)]. 1989. P. 160.

601. D'Angelo Charles, Baldoni Joseph G., Buljan Sergej Tomislav. Chemical vapor deposition reactor for producing metal carbide or nitride whiskers: Пат. 4900525 США, МКИ⁴ С 30 В 29/62, С 30 В 35/00 // GTE Lab. Inc. – № 899834; Заявл. 25.08.86. Оpubл. 13.02.90. НКИ 422/945.

602. Shohoji N., Katsura M. Statistical thermodynamic appreciation of decomposition of metal nitrides at elevated temperatures // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 170, No. 1. P. 109–112.

603. Slivinsky S.H., Parlee N.A.D. Thermodynamics of nitride formation in thorium-uranium-tin alloys // J. Amer. Ceram. Soc. 1988. Vol. 71, No. 11. P. 1005–1007.

604. Fix R.M., Gordon R.G., Heffman D.M. Solution-phase reactivity as a guide to the low temperature chemical vapor deposition of early-transition-metal nitride thin films // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, No. 21. P. 7833–7835.

605. Lengauer W., Ettmayer P. Recent advances in the field of transition-metal refractory nitrides // High Temp.-High Pressures. 1990. Vol. 22, No. 1. P. 13–24.

606. Roland P.A., Wynne J.J. Photoionization and photofragmentation of B_xN_y clusters produced by laser vaporization of boron nitride // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99, No. 11. P. 8599–8606.

607. *Martin J.M.J., Francois J.P., Gijbels R.* The structure, stability, and infrared spectrum of B_2N , B_2N^+ , B_2N^- , BO , B_2O and B_2N_2 // *Chem. Phys. Lett.* 1992. Vol. 193, No. 4. P. 243–250.

608. *Огородников В.В., Роговой Ю.И.* Потенциалы межатомного взаимодействия и р-V-диаграммы кубических мононитридов // *Неорганич. матер.* 1993. Т. 29, № 7. С. 927–931.

609. *Fowler Patrick W., Austin Sarah J., Sandall John P.B.* The tetravalence of C_{28} // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1993. No. 5. P. 795–797.

610. *Roberto-Neto O., Ornellas F.R.* Ab initio study of the structures, energetics, and bonding of the isomers $BeNH$ and $HBeN$ // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, No. 1. P. 81–87.

611. *DeLouise L.A.* Reactive N_2^+ ion bombardment of GaAs {110}: A method for GaN thin film growth: [Pap.] 38th Nat. Symp. Amer. Vac. Soc. Seattle. Wash. 11–15 Nov. 1991. Pt 2 // *J. Vac. Sci. and Technol. A.* 1992. Vol. 10, No. 4, 2. P. 1637–1641.

612. *Blomberg M.R.A., Siegbahn Per E.M.* A comparison between multireference CI and effective medium theories for diatomic FeN // *Theor. chim. acta.* 1992. Vol. 81, No. 6. P. 365–374.

613. *Iraqi M., Goldberg N., Schwarz H.* Neutralization-reionization mass spectrometry experiments confirm the predicted existence of cyclic Si_2O and Si_2N cluster molecules // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, No. 44. P. 11371–11372.

614. *Choi J.-G., Choi D., Thompson L.T.* Preparation of molybdenum nitride thin films by N^+ ion implantation // *J. Mater. Rev.* 1992. Vol. 7, No. 2. P. 374–378.

615. *Fernandez G.A., Frisk K.* Thermochemical assessment and systematics of bonding strengths in solid and liquid «MeN» 3d transition metal nitrides // *J. Alloys and Compounds.* 1994. Vol. 203, No. 1–2. P. 77–89.

616. *Eibler R.* Electronic structure of $\epsilon-Ti_2N$ and $\delta'-Ti_2N$ // *Phys.: Condens. Matter.* 1993. 5. No. 30. P. 5261–5276.

617. *Martin J.M.L., Taylor P.R., Francois J.P., Gijbels R.* Ab initio study of the spectroscopy, kinetics, and thermochemistry of the BN_2 molecule // *Chem. Phys. Lett.* 1994. Vol. 222, No. 5. P. 517–523.

618. *Martin J.M.L., Slanina Z., Francois J.-P., Gijbels R.* The structure, energetics, and harmonic vibrations of B_3N and BN_3 // *Mol. Phys.* 1994. Vol. 82, No. 1. P. 155–164.

619. *Ueno M., Yoshida M., Onodera A., Shimomura O., Takemura K.* Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, No. 1. P. 14–21.

620. *Hoffman D.M.* Chemical vapour deposition of nitride thin films // *Polyhedron.* 1994. 13. No. 8. P. 1169–1179.

621. *Андреевский П.А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии.* 1994. Т. 63, № 5. С. 431–448.

622. *Breze Borivoj.* Fizikalno-kemijskin kolicin nitridov $Fe_{2,3}N$ za temperature 298 in 843 K // *Kov. zlit. tehnol.* 1993. Vol. 28, No. 3. P. 502–505.

623. *Wang Q., Temple D.A.* thermodynamic analysis of selective area CVD of titanium nitride compound by the alternating cyclic method // *J. Electrochem.* 1994. Vol. 141, No. 4. P. 1086–1094.

624. *Jung K.Y., Steimle T.C., Balasubramanian K.* Experimental determination of dipole moments, hyperfine interactions, and ab initio predictions for PtN // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 102, No. 2. P. 643–652.

625. *Papakondylis A., Matsika S., Pentidis S., Mavridis A.* Electronic and geometrical structure of Li_2N and LiN radicals // *NATO Adv. Res. Workshop New Meth. Quantum Theory.* Halkidiki. 14–19 May. 1995: Abstr. Halkidiki. 1995. P. 188.

626. *Martin J.M.L., El-Yazal J., Francois J.-P., Gijbels R.* Structures and thermochemistry of B_3N_3 and B_4N_4 // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 232, No. 3. P. 289–294.

627. *Нахуциришвили И.Г., Моголянский Д.Н., Джишиашвили Д.А.* Получение α - и β -модификаций нитрида германия // Неорган. матер. 1994. 30. № 12. С. 1504–1506.
628. *Roberts K.L., Markel E.J.* Generation of Mo_2N nanoparticles from topotactic Mo_2N crystallites // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98, No. 15. P. 4083–4086.
629. *Andrews L., Hassanzadeh P.* Infrared spectra of binary seleniurn-nitrogen species formed by condensation of microwave discharge products // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. No. 13. P. 1523–1524.
630. *Martin J.M.L., Taylor P.R., Francois J.P., Giibels R.* Ab initio study of the spectroscopy and thermochemistry of the C_2N and CN_2 molecules // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 226, No. 5–6. P. 475–483.
631. *Reid C.J.* Energies of the lowest quartet states in PN^+ and P_2^+ , determined using charge-inversion spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 229, No. 3. P. 279–284.
632. *Ahmad I.K., Hamilton P.A.* The Fourier transform infrared spectrum of PN // J. Mol. Spectrosc. 1995. Vol. 169, No. 1. P. 286–291.
633. *Ogawa T., Ohmichi T., Maeda A., Arai Y., Suzuki Y.* Vaporization behaviour of $(\text{Pu}, \text{Am})\text{N}$ // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224, No. 1. P. 55–59.
634. *Suzuki K., Yoshida H., Morita H., Fujimori H.* Crystal structure and perties of the compound CoN // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224, No. 2. P. 232–236.
635. *Dai Dingguo, Balasubramanian K.* Spectroscopic properties of PtN // J. Mol. Spectrosc. 1995. Vol. 172, No. 2. P. 421–429.
636. *Jonas S., Paluszkiwicz C., Ptak W.S., Walasek E.* FT-IR «in situ» studies or the gaseous phase reactions in chemical vapour deposition of TiN // 10th Int. Conf. Fourier Transform Spectrosc., Budapest, Aug. 27 Sept. 1. 1995: Book Abstr. and Program. Budapest. 1995. P. A1.19.
637. *Cheng H.-E., Chiang M.-J., Hon M.-H.* Growth characteristics and properties of TiN coating by chemical vapor deposition // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142, No. 5. P. 1573–1578.
638. *Parkin I.P., Fitzmaurice J.C.* Metathetical routes to uranium and thorium oxides and nitrides // J. Mater. Sci. Lett. 1994. Vol. 13, No. 16. P. 1185–1186.
639. *Одинцов В.В., Пенекин В.И.* Оценка условий термодинамической стабильности и перспективы синтеза ковалентного нитрида углерода // Докл. АН (Россия) 1995. 343. № 2. С. 210–213.
640. *Odintsov V.V., Pepekin V.I.* Estimation of thermodynamic stability conditions and perspectives for synthesis of carbon nitride // Abstr. Mater. Res. Soc. Fall Meet. Boston. Mass. Nov. 27. Dec. 1. 1995. Boston (Mass). 1995. P. GG6.7.
641. *Smith W.H.* Ph. Dissertation thesis. Rensselaer Polytechnic Inst. 1958.
642. *Jacobs H., Rechenbach D., Zachwieja U.* Structure determination of γ - Fe_4N and ϵ - Fe_3N // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 227, No. 1. P. 10–17.
643. *Ornellas F.R., Iwata S.* Ab initio studies of silicon and nitrogen clusters: Cyclic or linear Si_2N ? // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, No. 26. P. 10919–10927.
644. *Harrison J.F.* Electronic structure of the transition metal nitrides TiN , VN , and CrN // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, No. 9. P. 3513–3519.
645. *Odintsov V., Pepekin V.* Estimation of thermodynamic stability conditions and perspectives for synthesis of covalent carbon nitride // Pyrotechnics: Basic Principles. Technol. Appl.: 26th Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, July 4–7. 1995. P. 66-1 – 66-13.
646. *Badding J.V., Nesting D.C.* Thermodynamic analysis of the formation of carbon nitrides unter pressure // Chem. Mater. 1996. Vol. 8, No. 2. P. 535–540.
647. *Konyashin I.Yu.* TiN films deposited by filtered arc evaporation: structure, properties and applications // Abstr. Mater. Res. Soc. Fall Meet. Boston, Mass. Nov. 27. Dec. 1. 1995. Boston (Mass.). 1995. P. 14.9.

648. Ивановский А.Л. Тройные карбиды и нитриды на основе переходных металлов и элементов IIIВ- и IVВ-подгрупп: электронное строение и химическая связь // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 6. С. 499–518.
649. Хайт Ю.Г., Аверьянов А.С. Спектроскопические характеристики и времена жизни метастабильных состояний иона HeNa^{2+} // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81, № 2. С. 209–214.
650. Rechenbach D., Jacobs H. Structure determination of $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ by neutron and synchrotron powder diffraction // J. Alloys and Compounds. 1996. Vol. 235, No. 1. P. 15–22.
651. Viswanathan R., Schmude R.W., Gingerich K.A. The standard molar atomization enthalpy and the standard molar enthalpy of formation of gaseous Si_2N from high-temperature mass spectrometry // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27, No. 12. P. 1303–1311.
652. Parisel O., Hanus M., Ellinger Y. Interstellar silicon-nitrogen chemistry. III. The spectral signatures of the H_2SiN^+ molecular ion // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, No. 5. P. 1979–1988.
653. Жуков А.Н., Бурдина К.П., Семенов К.Н. Исследование взаимодействия в системе $\text{AlN-Mg}_3\text{N}_2$ при атмосферном и высоком давлениях // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 7. С. 1073–1077.
654. Shalaeva E.V., Baryshev R.S., Kuznetsov M.V., Mitrofanov B.V. Structure of epitaxial $\delta\text{-NbN}$ films deposited by cathode reactive sputtering // Thin Solid Films. 1995. Vol. 261, No. 1–2. P. 64–69.
655. Silvestre A.I., Conde O., Viler R., Jeandin M. Structure and morphology of titanium nitride films deposited by laser-induced chemical vapour deposition // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29, No. 2. P. 404–411.
656. Bouteville A., Imhoff L., Remy J.C. Thermodynamics of the formation of TiN from $\text{TiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ on a patterned oxidized, silicon substrate // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, No. 10. P. 3251–3256.
657. Stevens A.J., Koga T., Agee C.B., Aziz M.J., Lieber C.M. Stability of carbon nitride materials at high pressure and high temperature // J. Amer. Chem. Soc. 1996. Vol. 118, No. 44. P. 10900–10901.
658. Baur W.H., Lerch M. On deciding between space groups $\text{Pn}3\text{m}$ and $\text{Pn}3\text{m}_1$ for the crystal structure of Zr_3N_4 // Z. anorg. und allg. Chem. 1996. Vol. 622, No. 10. P. 1729–1730.
659. Alekseyev A.B., Liebermann H.-P., Buenker R.J., Hirsch G. Theoretical study of the low-energy BiN spectrum // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 257, No. 1–2. P. 75–81.
660. Cai Z.-L., Martin J.M.L., Francois J.P., Gijbels R. Ab initio study of the $\text{X}^2\Sigma^+$ and $\text{A}^2\Pi$ states of the SiN radical // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 252, No. 5–6. P. 398–404.
661. Matsika Spyridoula, Papakondylis Aristotle, Mavridis Aristides. Ab initio study of the ground and several states of the NLi system // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 250, No. 3–4. P. 409–414.
662. Ornellas F.R., Iwata S. Structures and energetics of new nitrogen and silicon molecules: An ab initio study of Si_2N_2 // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, No. 40. P. 16155–16161.
663. Davy R.D., Schaefer H.F. (III). Open chain versus cyclic. 14-electron triatomics: Molecular structures and vibrational frequencies of P_2Si , P_2C , SiN_2 and Si_2S // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 255, No. 1–3. P. 171–178.
664. Adamo C., Telesca R., Lelj F. On the nature of the cobalt-nitrogen bond in the CoN_2^+ complex. A theoretical study // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 254, No. 5–6. P. 314–320.
665. Nakajama Tsuyoshi, Shirasaki Toru. Chemical vapor deposition of tungsten carbide, molybdenum carbide nitride, and molybdenum nitride films // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, No. 6. P. 2096–2100.
666. Somasundram K., Handy N.C. Density functional theory studies on sulfur-nitrogen species // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, No. 44. P. 17485–17489.

667. Dekker J.P., Van der Put P.J., Veringa H.J., Schoonman J. Particle-precipitation-aided chemical vapor deposition of titanium nitride // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80, No. 3. P. 629–636.

668. Андриевский Р.А., Лютиков Р.А. Високотемпературная диссоциация нитрида кремния: [Докл.] 12 Междунар. семин. по межмолекул. взаимодействию и конформациям молекул. Харьков, 5–8 окт. 1994 // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 3. С. 567–569.

669. Andrews L., Bare W.D., Chertihin G.V. Reactions of laser-ablated V, Cr, and Mn atoms with nitrogen atoms and molecules. Infrared spectra and density functional calculations on metal nitrides and dinitrogen complexes // J. Phys. Chem. A [J. Phys. Chem.]. 1997. Vol. 101, No. 45. P. 8417–8427.

670. Porowsky S., Grzegory I. Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N_2 pressure // J. Cryst. Growth. 1997. Vol. 178, No. 1–2. P. 174–188.

671. Корсунский Б.Л., Пенекин В.И. На пути к нитриду углерода // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 11. С. 1003–1014.

672. Steinbrenner U., Simon A. Ba_3N — a new binary nitride of an alkaline earth metal // Z. anorg. und allg. Chem. 1998. Vol. 624, No. 2. P. 228–232.

673. Vogel D., Kruger P., Pollmann J. Structural and electronic properties of group-III nitrides // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, No. 19. P. 12836–12839.

674. Иссуки Минору. Выращивание монокристаллов GaN // Kinzoku = Metals and Technol. 1997. Vol. 67, No. 11. P. 974–975.

675. Marr A.J., Flores M.E., Steimle T.C. The optical and optical/Stark spectrum of iridium monocarbide and mononitride // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, No. 21. P. 8183–8196.

676. Andrews L., Citra A., Chertihin G.V., Bare W.D., Neurock Matthew. Reaction of laser-ablated Co and Ni atoms with nitrogen atoms and molecules. Infrared spectra and DFT calculations of metal nitride molecular species and complexes // J. Phys. Chem. A [J. Phys. Chem.] 1998. Vol. 102, No. 15. P. 2561–2571.

677. Alekseyev A.B., Liebermann H.-P., Hirsch G., Buenker R.J. Relativistic configuration interaction calculations of the potential curves and radiative lifetimes of the low-lying states of bismuth nitride // Chem. Phys. 1997. Vol. 225, No. 1–3. P. 247–258.

678. Khait Yu.Cs., Averyanov A.S. The lifetimes and spectral characteristics of the HeN^{++} ion metastable states // WATOC'96: 4th Word Congr. Theor. Orient. Chem. Jerusalem. July 7–12. 1996: Program and Abstr. [Tel Aviv]. 1996. P. 259.

679. Balfour W.J., Cao J., Qian C.X.W., Rixon S.J. The visible spectrum of rhenium mononitride // J. Mol. Spectrosc. 1997. Vol. 183, No. 1. P. 113–118.

680. Tzeli D., Papakondylis A., Mavridis A. On the electronic structure of NLi_3 and PLi_3 , ground and lowlying excited states // J. Phys. Chem. A [J. Phys. Chem.]. 1998. Vol. 102, No. 12. P. 2223–2230.

681. Partin, D.E., Williams D.J., O'Keeffe M. The crystal structures of Mg_3N_2 and Zn_3N_2 // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 132, No. 1. P. 56–59.

682. Елютин А.В., Петрусевич И.В. О получении нитридов ниобия из парогазовой смеси // Цв. мет. 1997. № 3. С. 47–51.

683. Yang D.-S., Zgierski M.Z., Berces A., Hackett P.A., Martinez A., Salahub D.R. The structure of triniobium dinitride from zero electron kinetic energy photoelectron spectroscopy and density functional calculations // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 277, No. 1–3. P. 71–78.

684. Fougere S., Balfour W.J., Heuff R.F., Qian C.X.W. Electronic spectroscopy of jet-cooled rhodium mononitride and rhodium monocarbide in the visible region // 53rd Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc., Columbus, Ohio, June 15–19, 1998. [Columbus (Ohio)], 1998. P. R105.

685. *Ram R.S., Lievin J., Bernath P.F.* Fourier transform infrared emission spectroscopy and ab initio calculations of RuN // 53rd Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc. Columbus, Ohio, June 15–19, 1998. [Columbus (Ohio)]. 1998. P. RI13.
686. *Ram R.S., Bernath P.F.* Fourier transform emission spectroscopy of the $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ systems of IrN // 53rd Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc. Columbus, Ohio, June 15–19, 1998. [Columbus (Ohio)]. 1998. P. RI14.
687. *Kelly P.F., Slawin A.M.Z.* Metal adducts of diselenium dinitride: Pap. 8th Int. Symp. Inorg. Ring Syst. (IRIS VIII), Loughborough, Aug. 10–15, 1997 // Phosph. Sulfur and Silicon and Relat. Elem. [Phosph. and Sulfur and Relat. Elem.]. 1997. 124–125. P. 437–440.
688. *Harcourt R.D., Klapotke T.M., Schulz A., Wolynec P.* On the singlet diradical character of S_2N_2 // J. Phys. Chem. A [J. Phys. Chem.]. 1998. Vol. 102, No. 10. P. 1850–1853.
689. *Daoudi A., Elkhattabi S., Berthier G., Flament J.P.* Об электронной структуре и спектроскопии молекулы ScN. On the electronic spectroscopy of the ScN molecule // Chem. Phys. 1998. Vol. 230, No. 1. P. 31–44.
690. *Роговой Ю.И.* О потенциалах связи металл-азот в моонитридах титана и циркония // Неорган. матер. [Изв. АН СССР. Неорган. матер.]. 1998. Т. 34, № 2. С. 189–193.
691. *Feng J., Zheng Yi, Xie J.* Formation of β - C_3N_4 phase in C-N films deposited by reactive ionized cluster beam method // Mater. Lett. 1996. Vol. 27, No. 4–5. P. 219–223.
692. *Wang B.-C., Yu L.-J., Wang W.-J.* Calculations on heterofullerenes: $C_{24}N_4$, $C_{36}N_4$ and $C_{52}N_4$ // J. Chin. Chem. Soc. 1993. Vol. 40, No. 6. P. 497–502.
693. *Kudryashov S.I., Kravchenko O.V., Zorov N.B., Kuzyakov Y.Ya.* Thermodynamic characteristics of the laser evaporation of amorphous carbon nitride // Mendeleev Commun. 1998. No. 2. P. 73–74.
694. *Nishimaki K., Hirota M., Nakagawa T., Yamamoto T.A., Miyake M., Katsura M.* Thermodynamics of nitrogen-rich uranium sesquinitride formation by reaction of uranium monocarbide with ammonia.: [Pap.] Actinides-97 Conf. Baden-Baden, 21–26 Sept., 1997 // J. Alloys and Compounds. 1998. 271–273. P. 654–657.
695. *Nakagawa T., Nishimaki K., Urabe T., Katsura M.* Thermodynamic study on α - U_2N_{3+x} using N-rich starting material ($x \geq 0.6$): [Pap.] Actinides-97 Conf. Baden-Baden, 21–26 Sept., 1997 // J. Alloys and Compounds. 1998. 271–273. P. 658–661.
696. *Wei Z.B., Xin Q., Grange P., Delmon B.* Surface species and the stability of γ - Mo_2N : [Pap.] 13th Int. Symp. React. Solids, Hamburg, Sept. 8–12, 1996. Pt 2 // Solid State Ionics. 1997. 101–103. P. 761–767.
697. *Joseph M., Sivakumar N., Manoravi P.* Laser induced vaporization mass spectrometric studies on Si_3N_4 // Int. J. Mass Spectrom. 1998. Vol. 176, No. 3. P. 237–244.
698. *Zheng X.-E., Wang Z.-Z.* Электронная структура и свойства гипервалентных соединений OLi_4^{n+} и NLi_4^{n+} // Gaodeng xuehiao huaxun xuebao = Chem. J. Chin. Univ. 1998. Vol. 19, No. 12. P. 1997–2000.
699. *Devienne M.F., Barnabe C., Couderc M., Ourisson G.* Synthesis of silicon-nitrogen derivatives in quasi-interstellar conditions // C. r. Acad. sci. Ser. 2. Fasc. c. 2000. 3. No. 5. P. 341–344.
700. *Elkhattabi S., Daoudi A., Flament J.P., Berthier G.* On the lowest-lying states and electronic structure of the ScN^+ and ScP^+ isovalent ions // Cem. Phys. 1999. Vol. 241, No. 3. P. 257–274.
701. *Sommerfeld T.* Lifetimes of metastable dianions: CN_2^{2-} , C_4^{2-} , and CO_3^{2-} // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104, No. 38. P. 8806–8813.
702. *Butcher M.J., Jones F.H., Beton P.H., Moriarty P., Cotier B.N., Upward M.D., Prassides K., Kordatos K., Tagmatarchis N., Wudl F., Dhanak V., Johal T.K., Crotti C.* Stabilization through immobilization // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83, No. 17. P. 3478–3481.

703. Arvanitidis J., Papagelis K., Meletov K.P., Kourouklis G.A., Prassides K., Kordatos K., Wudl F., Ves S. The role of the intradimer C-C bridge on the stability of $(C_{59}N)_2$: A high pressure Raman Study // Phys. status solidi. B. 1999. Vol. 211, No. 1. P. 435–441.

704. Meloni G., Gingerich K.A. Thermodynamic study of the gaseous molecules Al_2N , AlN , and Al_2N_2 by Knudsen cell mass spectrometry // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113, No. 24. P. 10978–10982.

705. Ram R.S., Lievin J., Bernath P.F. Fourier transform emission spectroscopy and ab initio calculations on OsN // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. P. 3449–3456.

706. O'Loughlin J.L., Wallace C.H., Knox M.S., Kaner R.B. Rapid solid-state synthesis of tantalum, chromium, and molybdenum nitrides // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, No. 10. P. 2240–2245.

707. Vajenine G.V., Auffermann G., Prots Y., Schnelle W., Kremer R.K., Simon Arndt, Kniep Rudiger. Preparation, crystal structure, and properties of barium pernitride, BaN_2 // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, No. 19. P. 4866–4870.

708. Gwaltney S.R., Head-Gordon M. Calculating the equilibrium structure of the BNB molecule: real vs. artifactual symmetry breaking // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3, No. 20. P. 4495–4500.

709. Dolg M., Liu W., Kalvoda S. Performance of relativistic density functional and ab-initio pseudopotential approaches for systems with high-spin multiplicities — gadolinium diatomics GdX ($X = H, N, O, F, P, S, Cl, Gd$) // Int. J. Quantum Chem. 2000. Vol. 76, No. 3. P. 359–370.

710. Akasaki I. Renaissance and progress in crystal growth of nitride semiconductors // J. Cryst. Growth. 1999. 198–199. Прил. Pt 2. P. 885–893.

711. Dong J., Sankey O.F., Deb S.K., Wolf G., McMillan P.F. Theoretical study of β - Ge_3N_4 and its high-pressure spinel γ phase // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, No. 18. P. 11979–11992.

712. Kuhnen C.A., Dos Santos A.V. Ground-state and thermal properties of substituted iron nitrides // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 297, No. 1–2. P. 68–72.

713. Tessier F., Navrotsky A., Niewa R., Leineweber A., Jacobs H., Kikkawa S., Takahashi M., Kanamaru F., DiSalvo F.J. Energetics of binary iron nitrides // Solid State Sci. 2000. Vol. 2, No. 4. P. 457–462.

714. Zhao X., Range K.-J. High pressure synthesis of molybdenum nitride // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 296, No. 1–2. P. 72–74.

715. Leineweber A., Jacobs H., Hull S. Ordering of nitrogen in nickel nitride Ni_3N determined by neutron diffraction // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, No. 23. P. 5818–5822.

716. Citra A., Wang X., Bare W.D., Andrews L. Reactions of laser-ablated platinum with nitrogen: Matrix infrared spectra of platinum nitride, complexes, and anions // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, No. 33. P. 7799–7811.

717. Auffermann G., Prots Yu., Kniep R. High-pressure phases of binary strontium-nitrido-metallates // Ber. Hahn-Meitner-Inst. 2001. No. 576. P. 106–107.

718. Burdina K.P., Zorov N.B., Kravchenko O.V., Kuzyakov Y.Ya., Kim J.I., Kulinich S.A. Synthesis of crystalline carbon nitride // Mendeleev Commun. 2000. No. 6. P. 207–208.

719. Kandalam A.K., Blanco M.A., Pandey R. Theoretical study of structural and vibrational properties of Al_3N_3 , Ga_3N_3 and In_3N_3 // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, No. 26. P. 6080–6084.

720. Liu Z.-L., Meng M., Fu Yi-Lu, Jiang M., Hu T.-D., Xie Y.-N., Liu T. Характеристика структуры γ - Mo_2N и нитридов Mo, нанесенных на цеолиты // Wuli huaxue xuebao = Acta Phys.-Chim. Sin. 2001. Vol. 17, No. 7. P. 631–635.

721. Deb A., Chatterjee A.K. Compton scattering study on the electronic properties of niobium carbide and niobium nitride // Radiat. Phys. and Chem. 2000. Vol. 57, No. 2. P. 135–144.

722. Гордиенко С.П. Энтальпии атомизации соединений редкоземельных металлов с элементами VB подгруппы периодической системы элементов // Порошк. металлургия. 2001. № 5–6. С. 78–82.
723. *Hasimoto T., Kohyama M.* Ground-state structure of β - C_3N_4 by first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, No. 1. P. 012103/1–012103/4.
724. *Chen Z., Reuther U., Hirsch A., Thiel W.* Theoretical studies on the substitution patterns in heterofullerenes $C_{70-x}N_x$ and $C_{70-x}B_x$ ($x = 2-10$) // *J. Phys. Chem. A.* 2001. Vol. 105, No. 34. P. 8105–8110.
725. *Stampft C., Mannastadt W., Asahi R., Freeman A.J.* Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, No. 15. P. 155106/1–155106/11.
726. *Namioki K.-I. C., Steimle T.C.* Finer and hyperfine interactions in CrN and MoN // *J. Chem Phys.* 1999. Vol. 111, No. 14. P. 6383–6395.
727. *Hirota K., Takano Y., Yoshinaka M., Yamaguchi O.* Hot isostatic pressing of chromium nitrides (Cr_2N and CrN) prepared by self-propagating high-temperature synthesis. (Япония, Department of Molecular Science and Technology, Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyo-Tanabe Kyoto 610-0321) // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84, No. 9. P. 2120.
728. *Wu H., Xu X., Zhang C., Zhang F., Zhang Q.* Structure and stability for $(AlN)_n^+$ and $(AlN)_n^-$ ($n = 1-15$) clusters // *Sci. in China. Ser. B.* 2002. Vol. 45, No. 3. P. 328–336.
729. *Zoroddu A., Bernardini F., Ruggerone P., Fiorentini V.* First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, No. 4. P. 045208/1–045208/6.
730. *Takahashi N., Todo Y., Nakamura T.* Preparation of FeN thin films by chemical vapor deposition using a chloride source // *Mater. Lett.* 2000. Vol. 42, No. 6. P. 380–382.
731. *Paukstis S.J., Gole J.L., Dixon D.A., Peterson K.A.* The ionization potential of Si_2N and Si_2O // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, No. 36. P. 8435–8441.
732. *Zerr A.* A new high-pressure δ -phase of Si_3N_4 : докл. [Mini-Workshop on Trion Physics, Berlin, Apr. 6–7, 2001] // *Phys. Stat. Solidi. B.* 2001. Vol. 227, No. 2. P. R4–R6.
733. *Ito Haruhiko, Sato Akira, Saitoh Hidetoshi.* Threshold ionization mass spectrometry BrCN: Gas-phase reaction channels which determine the nitrogen contents in amorphous carbon nitride films // *Jap. J. Appl. Phys. Pt I.* 2002. 41. No. 8. P. 5449–5450.
734. *Kwon O., Almond P.M., McKee M.L.* Structures and reactions of P_2N_2 : A hybrid of elemental N_2 and P_4 ? // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, No. 29. P. 6864–6870.
735. *Werner Bauer.* Neue Nitride mit hohen Härte // *Allgemeine Heftinhalte; Technische Keramik Weltweit. Keram. Z.* 2003. Vol. 55, No. 4. P. 290.
736. *Жук А.З., Милявский В.В., Бородина Т.И., Фортвов В.Е.* Сверхтвердый нитрид углерода: перспективы синтеза: Докл. [Международная конференция «Ударные волны в конденсированных средах», Санкт-Петербург, окт., 2000] // *Хим. физ.* 2002. Т. 21, № 8. С. 41–53.
737. *Yang Z., Xu X., Wang G., Shang Z., Cai Z., Pan Y., Zhao X.* A systematic investigation on the molecular behaviors of substituted fullerenes $C_{34}X_2$ ($X = N, B$) // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2002. Vol. 618, No. 3. P. 191–200.
738. *Strout D.L.* Structure and stability of boron nitrides: isomers of $B_{12}N_{12}$ // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, No. 15. P. 3364–3366.
739. *Jacob G., Madar R., Hallais J.* Optimized growth conditions and properties of n-type and insulating GaN // *Mat. Res. Bull.* 1976. Vol. 11. P. 445–450.
740. *Costales A., Kandalam A.K., Martin P.A., Blanco M.A., Recio J.M., Pandey R.* First principles study of polyatomic clusters of AlN, GaN, and InN. 2. Chemical bonding // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, No. 18. P. 4368–4374.

741. *Kandalam A.K., Pandey R., Blanco M.A., Costales A., Recio J.M., Newsam John M.* First principles study of polyatomic clusters of AlN, GaN, and InN. 1. Structure, stability, vibrations, and ionization // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, No. 18. P. 4361–4367.
742. *Shim I., Gingerich K.A.* All electron ab initio investigations of the electronic states of the MoN molecule // *J. Mol. Struct. Theochem.* 1999. Vol. 460, No. 1–3. P. 123–136.
743. *Nakajima K., Arai Y., Suzuki Y.* Vaporization behavior of NpN coloaded with PuN // *JAERI-Rev.* 1999. No. 99-031. P. 248–250.
744. *Citra A., Andrews L.* Matrix infrared spectra: of the osmium and ruthenium dinitride molecules. Evidence for direct insertion of osmium into the dinitrogen bond at cryogenic temperatures // *J. Amer. Chem Soc.* 1999. Vol. 121, No. 49. P. 11567–11568.
745. *Citra A., Andrews L.* Reactions of laser ablated rhodium atoms with nitrogen atoms and molecules. Infrared spectra and density functional calculations on rhodium nitrides and dinitrogen complexes // *J. Phys. Chem. A.* 1999. Vol. 103, No. 18. P. 3410–3417.
746. *Zhou M., Andrews L.* Reactions of laser-ablated Ga, In and Tl atoms with nitrogen atoms and molecules. Infrared spectra and density functional calculations of GaN, NGaN, NInN, and the M_3N and MN_3 molecules // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, No. 8. P. 1648–1655.
747. *Citra A., Andrews L.* Reactions of laser-ablated osmium and ruthenium atoms with nitrogen. Matrix infrared spectra and density functional calculations of osmium and ruthenium nitrides and dinitrides // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, No. 6. P. 1152–1161.
748. *Alves I., Demazeau G., Tanguy B., Weill F.* On a new model of the graphitic form of C_3N_4 // *Solid State Commun.* 1999. Vol. 109, No. 11. P. 697–701.
749. *Horstmann S., Irran E., Schnick W.* Synthesis and crystal structure of phosphorus (5+) nitride $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ // *Angew. Chem.-Int. Edition InEnglish.* 1997. Vol. 36, No. 17. P. 1873–1875.
750. *Xiao S.O., Tsuzuki K., Sugimura H., Takai O.* Synthesis and properties of CeN thin films deposited by arc ion plating // *J. Mater. Sci.* 1998. Vol. 33, No. 13. P. 3251–3254.
751. *Банников В.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л.* Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов 20 Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького. Екатеринбург. 20–24 апр. 2010. Екатеринбург: УрГУ. 2010. С. 233–234.
752. *Shibata H., Tsuru T., Hirata M., Kaji Y.* First principles study on elastic properties and phase transition of NpN // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 401, No. 1–3. P. 113–117.
753. *Ивановский А.Л.* Микротвердость боридов, карбидов и нитридов осмия // *Материаловедение.* 2012. № 1. С. 7–10.
754. *Popov A.A., Dunsch L.* Charge controlled changes in the cluster and spin dynamics of $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_3)_2$: the flexible spin density distribution and its impact on ESR spectra // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, No. 19. P. 8977–8984.
755. *Weck P.F., Kim E., Czerwinski R.* Interplay between structure, stoichiometry and properties of technetium nitrides // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40, No. 25. P. 6738–6744.
756. *Lu Y., Wang B.-T., Li R.-W., Shi Hong-Liang, Zhang Ping.* Structural, electronic, mechanical, and thermodynamic properties of UN_2 : Systematic density functional calculations // *J. Nucl. Mater.* 2011. Vol. 410, No. 1–3. P. 46–51.
757. *Wei F., Wu G., Schwarz W.H.E., Li J.* Geometries, electronic structures, and excited states of UN_2 , NUO^+ , and UO_2^{2+} : A combined CCSD(T), RAS/CASPT2 and TDDFT study // *Theor. Chem. Accounts: Theory, Comput., and Model.* 2011. Vol. 29, No. 3–5. P. 467–481.
758. *Li Z., Wang P., Chen H., Cheng X.* Structural, electronic and thermodynamic properties of cubic Zn_3N_2 under high pressure from first-principles calculations // *Physica. B.* 2011. Vol. 406, No. 5. P. 1181–1186.

759. Hao A., Zhou T., Zhu Y., Zhang X., Liu R. First-principles investigations on electronic, elastic and thermodynamic properties of ZrC and ZrN under high pressure // *Mat. Chem and Phys.* 2011. Vol. 129, No. 1–2. P. 99–104.
760. Yang T., Zhao X., Li L.-S., Zheng J.-J., Cao W.-Y. Large gadolinium nitride cluster encapsulated inside a non-IPR carbon cage: a theoretical characterization on $Gd_3N@C_{78}$ // *ChemPhysChem.* 2012. Vol. 13, No. 2. P. 449–452.
761. De Oliveira M.H., Martins Filho H.P., Da Motta Neto J.D. Ab initio multireference singles and doubles configuration interaction study of the low-energy states of iron mononitride // *Int. J. Quantum Chem.* 2011. Vol. 111, No. 7–8. P. 1453–1457.
762. Dou X., Han H., Z.G., Suo B. Potential energy curves and interpretation of electronic spectrum of the yttrium nitride // *Int. J. Quantum Chem.* 2011. Vol. 111, No. 13. P. 3378–3384.
763. Kocak B., Ciftci Y.O., Colakoglu K., Deligoz E. Structural, elastic, electronic, and thermodynamic properties of PrN from first principles calculations // *Physica. B.* 2010. Vol. 405, No. 19. P. 4139–4144.
764. Zhang Y., Popov A.A., Schiemenz S., Dunsch L. Synthesis, isolation, and spectroscopic characterization of holmium-based mixedmetal nitride clusterfullerenes: $Ho Sc N@C (x = 1, 2)$ // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18, No. 31. P. 9691–9698.
765. Fang Z., Aspinall H.C., Odedra R., Potter R.J. Atomic layer deposition of TaN and Ta_3N_5 using pentakis (dimethylamino) tantalum and either ammonia or monomethylhydrazine // *J. Cryst. Growth.* 2011. Vol. 331, No. 1. P. 33–39.
766. Li N., Luo Q. $D_{3h} Al_3N$: a novel promising ligand for coordination chemistry // *Theor. Chem. Accounts: Theory, Comput., and Model.* 2011. Vol. 130, No. 4–6. P. 1023–1030.
767. Peshek Timothy J., Angus John C., Kash Kathleen. Thermodynamic properties of gallium nitride // *J. Cryst. Growth.* 2011. Vol. 322, No. 1. P. 114–116.
768. Сивков А.А., Пак А.Я., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Шаненков И.И. Синтез ультрадисперсных фаз на основе углерода и азота // *Нанотехника.* 2012. № 4. С. 39–44.
769. Болгар А.С. Термодинамика карбидов и нитридов металлов IV-V групп в широкой области температур // *Тугоплавк. соед. Получ., структура, свойства и применение.* АН УССР. Ин-т пробл. материаловед. Киев. 1991. С. 34–38.
770. Kunze K.L., Harrison J.F. Electronic structure of the thermodynamically stable dication ScN^{2+} and related molecules // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95, No. 17. P. 6418–6420.
771. Jayasekharan T., Ghanty T. K.J. Theoretical investigation of rare gas hydride cations: $HRgN_2^+$ ($Rg = He, Ar, Kr, \text{ and } Xe$) // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136, No. 16. P. 164312-1 – 164312-7.
772. Wang L., Li Q., Zhu Y., Quian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides // *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 288–292.
773. Аврамчик А.Н., Чухломин Л.Н., Максимов Ю.М., Болгару К.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов // *Изв. Томск. политехн. ун-та.* 2013. 322. № 3. С. 26–28.
774. Ивановский А.Л., Еняшин А.Н. Графеноподобные нанокарбиды и нанонитриды переходных металлов // *Успехи химии.* 2013. 82. № 8. С. 735–746.
775. Tu Z.-Y., Yang D.-D., Wang F., Li X.-Y. Изучение методом CCSD(T) структуры и гармонических частот изоэлектронных трехатомных частиц OUO^{2+} , NUN и NUO^+ // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2012. Vol. 28, No. 7. P. 1707–1713.
776. Хайт Ю.Г., Барановский В.И. Неэмпирические расчеты низколежащих состояний LiN // *Журнал структурной химии.* 1982. Т. 23, № 2. С. 3–6.
777. Li Q.S., Guan J. Theoretical study of $Ni(N_4)_2$, $Ni(C_4H_4)_2$ and $Ni(C_2O_2)$ complexes // *Phys. Chem. A.* 2003. 107, *Chem. A.* 2003. 107. No. 41, P. 8584–8593.

778. Clifford E. Dykstra, Peter K. Pearson, Henry F. Schaefer III. Electronic structure of nitrenes LiN, the simplest // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97, No. 9. P. 2321–2325.

779. Boldyrev A., Simons J., Scheyer P.R. Ab initio study of the electronic structures of lithium containing diatomic molecules and ions // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99, No. 11. P. 8793–8804.

780. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ // Монография. С.П. полит. 2006. 147 с.

781. Ferris F Kim., Rodney J. Bartlett. Hydrogen pentazole: does it exist? // J. Amer. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, No. 21. P. 8301–8303.

782. L'vov B.V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of GaN // Thermochimia acta. 2000. Vol. 360, No. 1. P. 85–91.

783. L'vov B.V. Application of the third-law methodology to investigation of decomposition kinetics // Thermochimia acta. 2004. Vol. 424, No. 1–2. P. 183–199.

784. Keisaku Ishii, Tetsuya Taketsugu, Koichi Yamashita. Ab initio prediction of the spectroscopic constants of NaN: another potential candidate for a new Na-bearing intersellar molecule // Chem. Phys. Letters. 2006. Vol. 427, No. 1–3, P. 1–4.

785. L'vov B.V., Ugolkov V.L. Kinetics of free-surface decomposition of dolomite single crystals and powders analyzed thermogravimetrically by the third-law method // Thermochimia acta. 2003. Vol. 401. P. 139–147.

786. L'vov B.V., Ugolkov V.L. Quantitative interpretation of the evaporation coefficients for the decomposition or sublimation of some substances in vacuo // Thermochimia acta. 1997. Vol. 290, No. 2. P. 239–251.

787. Ornellas F.R., Roberto-Neto O., Borin A.C., Machado F.B.C. On the low-lying electronic states of the molecule BeN // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95, No. 12. P. 9086–9093.

788. Zieborak-Tomaszkiewicz I., Gierycz P. Calculations of thermal functions of group-III nitrides // J. Thermal Analysis and Colorimetry. 2008. Vol. 93, No. 3. P. 693–699.

789. Davydov A.V., Boettinger W.J., Kattner U.R., Anderson T.J. Thermodynamic assessment of the gallium-nitrogen system // J. Phys. stat. sol. 2001. Vol. 188, No. 1. P. 407–410.

790. Stampfl C., Van de Walle C.G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation // J. Physical Review B. 1999. Vol. 59, No. 8. P. 5521–5535.

791. Sanygin V.P. Fulleren B₃₀N₃₀ stability // J. Abstr. Mater. Res. Soc. Fall. Meet. 1995. P. FF7.8.

792. Болгар А.С., Шаровский Б.В., Степанченко Г.М. Особенности термодинамических характеристик нитридов металлов III-IV групп // Конфигурационная локализация электронов в твердом теле. Киев: Наукова думка. 1975. С. 217–220.

793. Potter N.D. Thermodynamic Properties of High Temperature Materials // Technical Report AD-780111. 1974.

794. Hughbanks T, Tian Y. On the structure and composition of carbon nitride // J. Solid State Communications. 1995. Vol. 96, No. 5. P. 321–325.

795. Naulin C., Costes M., Moudou Z., Chanem N., Dorthe G. The dissociation energy of the SiN radical determined from a crossed molecular beam study of the Si + N₂O → SiN + NO reaction // J. Chemical Physics Letters. 1993. Vol. 202, No. 5. P. 452–458.

796. Qian J., Pantea C., Zhang J., Daemen L.L., Zhao Y., Tang M., Ucnda T., Wang Y. Yield strength of α-silicon nitride at high pressure and high temperature // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, No. 4. P. 903–906.

797. An-ying Y., Shuang W. Теоретическое изучение структурной устойчивости и электронной структуры LiN₃ при высоком давлении // J. Southwest Univ. Nat. Nat. Sci. Ed. 2013. Vol. 39, No. 6. P. 931–936.

798. *Silva G.W.C., Weck P.F., Kim E., Yeamans C.B., Cerefice G.S., Sattelberger A.P., Czerwinski K.R.* Crystal and electronic structures of neptunium nitrides synthesized using a fluoride route // *J. Amer.Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 6. P. 3111–3119.

799. *Du R., Suo B., Han H., Lei Y., Zhai G.* Theoretical study of electronic structure of rhodium mononitride and interpretation of experimental spectra // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. Vol. 113, No. 22. P. 2464–2470.

800. *Banert K., Richter S., Schaarschmidt D., Lang H.* Well known or new? Synthesis and structure assignment of binary C_2N_{14} compounds reinvestigated // *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52, No. 12. P. 3499–3502.

801. *Baei M.T.* $B_{12}N_{12}$ sodalite like cage as potential sensor for hydrogen cyanide // *J. Comput. and Theor. Chem.* 2013. Vol. 1024. P. 28–33.

802. *Horny L., Mach P., Mazarik J., Hubac I., Wilson S.* Theoretical study of the HeN_2^+ dication // *J. Mol. Phys.* 2013. Vol. 111, No. 24. P. 3801–3807.

803. *Шинкевич Е.В., Роот Л.О., Ильин А.П.* Получение нитридов титана, циркония и гафния при горении в воздухе нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами // *Изв. Томск. политехн. ун-та.* 2013. Т. 323, № 3. С. 60–65.

804. *Guo K., Rau D., Toffoletti L., Muller C., Burkhardt U., Schnelle W., Niewa R., Schwarz U.* Ternary metastable nitrides ϵ - Fe_2TMN (TM = Co, Ni): high-pressure, high-temperature synthesis, crystal structure, thermal stability, and magnetic properties // *J. Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, No. 23. P. 4600–4606.

805. *Аврамчик А.Н., Максимов Ю.М., Голобоков Н.Н., Дедов Н.В.* Инновационные технологии атомной энергетики и промышленности // *Сборник статей конференции, посвященной 70-летию НИЯУ МИФИ.* М. 2012. С. 6–9.

806. *Kyung-Hoon L., Young-Woo L., A-Ra K., Guozhong C., Kyung-Won P.* Single-crystalline mesoporous molybdenum nitride nanowires with improved electrochemical properties // *J. Amer.Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96, No. 1. P. 37–39.

807. *Mercado B.Q., Chaur M.N., Echegoyen L., Charamaleki J. A.r, Olmstead M.M., Balch A.L.* A single crystal X-ray diffraction study of a fully ordered cocrystal of pristine $Sc_3N@D_{3h}(5)-C_{78}$ // *J.Polyhedron.* 2013. Vol. 58. P. 129–133.

808. *Yamashita S., Masubuchi Y., Nakazawa Y., Okayama T., Tsuchiya M., Kikkawa S.* Crystal structure and magnetic properties of “ α ”- $Fe_{16}N_2$ ” containing residual α -Fe prepared by low-temperature ammonia nitridation // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 194. P. 76–79.

809. *Pradeep T., Vijaykrishnan V., Santra A.K., Rao C.N.R.* Interaction of nitrogen with fullerenes: nitrogen derivatives of C_{60} and C_{70} // *J. Physical Chemistry.* 1991. Vol. 95, No. 26. P. 10564–10565.

810. *Chen Z., Ma K., Pan Y., Zhao X., Tang A., Feng J.* Calculations on all possible isomers of the substituted fullerenes $C_{68}X_2$ (X = N, B) using semiempirical methods // *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. Vol. 94, No. 16. P. 2269–2276.

811. *Chen Z., Zhao X.* Theoretical studies of the substitution patterns in heterofullerene $C_{60-x}N_x$ and $C_{60-x}B_x$ (x = 2–8) // *J. Phys Chem. A.* 1999. Vol. 103, No. 50. P. 10961–10968.

812. *Chen Z., Ma K., Pan Y., Zhao X., Tang A.* Theoretical studies of heterofullerenes $C_{68}X_2$ (X = N, B) // *Canadian J. Chem.* 1999. Vol. 77, No. 3. P. 291–298.

813. *Andrews L., Zhou M., Chertihin G.V., Bare W.D., Hannachi Y.* Reaction of laser-ablated aluminum atoms with nitrogen atoms and molecules. Infrared spectra and density functional calculations for the AlN_2 , Al_2N , Al_2N_2 , AlN_3 and Al_3N molecules // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, No. 5. P. 1656–1661.

814. *Langhoff S.R., Baushlicher C.W., Petersson L.G.M.* Theoretical spectrum of AlN // *J. Chem.Phys.* 1988. Vol. 89, No. 12. P. 7354–7362.

815. *Nayak S.R., Khanna S.N., Jena P.* Evolution of bonding in Al_nN clusters: a transition from nonmetallic to metallic character // *J. Physical Review B.* 1998. Vol. 57, No. 7. P. 3787–3790.

816. *Gutsev G.L., Jena P., Bartlett R.J.* Structure and stability of the AlX and AlX⁻ species // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, No. 6. P. 2928–2935.
817. *Guard R.W., Savage J.W., Swarthout D.G.* Constitution of a Portion of the Niobium(Columbium) Nitrogen System // *Transactions of The Metallurgical Society of Aime.* 1967. Vol. 239. P. 643–649.
818. *Gingerich K.A.* Mass-spectrometric determination of the heat of atomization of the molecules Al₂N and BOCN // *J. Communications.* 1970. Vol. 7. P. 441–442.
819. *Boo B.H., Liu Z.* Ab initio investigation of structures and energies of low-lying electronic states of AlN₃, Al₃N₂, and Al₂N₂ // *J. Phys. Chem. A.* 1999. Vol. 103, No. 9. P. 1250–1254.
820. *Chase M.W.Jr, Davies C.A., Downey J.R., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N.* JANAF thermochemical tables // American Institute of Physics. New York. 1986.
821. *Stevenson S., Fowler P.W., Heine T., Duchamp J.C., Rice G., Glass T., Harich K., Hajdull E., Biblell R., Dorn H.C.* A stable non-classical metallofullerene family // *NATURE* 2000. Vol. 408, No. 23. P. 427–428.
822. *Sedmidubsky D., Leitner J.* Calculation of the thermodynamic properties of A^{III} nitrides // *J. Crystal Growth.* 2006. Vol. 286. P. 66–70.
823. *Gagliardi L., Pyykko P.* Scandium cycloheptanitride, ScN₇; a predicted high-energy molecule containing an [η⁷-N₇]³⁻ ligand // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, No. 39. P. 9700–9701.
824. *Gagliardi L., Pyykko P.* η⁵-N₅⁻ Metal- η⁷-N₇³⁻: a new class of compounds // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, No. 18. P. 4690–4694.
825. *Hultgreen R., Desai R.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelly K.K., Wagman D.D.* Selected values of the thermodynamic properties of the elements // Ohio: ASM. 1973. 463 p.
826. *Астафьев В.А., Баранов В.Г., Кузьмин Р.С., Михальчик В.В., Покровский С.А., Тенишев А.В.* Исследование испарения нитрида урана методом термогравиметрии // *Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».* 2014. Т. 3, № 4. С. 432–436.
827. *Silaghi-Dumitrescu I., Haiduc I., Sowerby D.B.* Fully inorganic (carbon-free) fullerenes? The boron-nitrogen case // *J. Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32. P. 3755–3758.
828. *Meloni G., Gingerich K.A.* Thermodynamic investigation of the AlNC and AlCN isomers by Knudsen cell mass spectrometry // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111, No. 3. P. 969–972.
829. *Pelissier M., Malrieu J.P.* CI investigations on the AlN molecule // *J. Molecular Spectroscopy.* 1979. Vol. 77, No. 2. P. 322–327.
830. *BelBruno J.J.* The structure of Al_nN_n (n = 2–4) clusters: a DFT study // *J. Chemical Physics Letters.* 1999. Vol. 313, No. 56. P. 795–804.
831. *Goldberg N., Iraqi M., Schwarz H., Boldyrev A., Simons J.* A combined experimental and theoretical study of the neutral, cationic, and anionic Si₃N cluster molecule // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101, No. 4. P. 2871–2879.
832. *Viswanathan R., Gingerich K.A.* Experimental and theoretical investigations of the structure and the stability of the BNSi molecule // *J. Chem. Phys.* Vol. 111, No. 20. P. 9325–9329.
833. *Gingerich K.A., Viswanathan R., Schmude R.W.Jr.* A Knudsen effusion mass spectrometric study of the molecule Si₃N // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, No. 14. P. 6018–6019.
834. *Jacob K.T., Verma R., Mallya R.M.* Nitride synthesis using ammonia and hydrazine—a thermodynamic panorama // *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 4465–4472.
835. *Straka M.* N₆ using as a planar hexagonal ligand in novel M (η⁶-N₆) species // *J. Chemical Physics Letters.* 2002. Vol. 358, No. 5, 6. P. 531–536.
836. *Glukhovtsev M.N., Schleyer Paul von R., Maerker C.* Pentaaza- and pentaphosphacyclopentadienide anions and their lithium and sodium derivatives: structures and stabilities // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, No. 31. P. 8200–8206.

837. Oku T., Kuno M., Kitahara H., Narita I. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials // International Journal of Inorganic Materials. 2001. Vol. 3. P. 597–612.
838. Wang L.J., Zgierski M.Z., Mezey P.G. Stable structures of nitrogen-rich sulfides: $S(N_3)_m$ ($m = 1-4$) // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, No. 12. P. 2080–2084.
839. Lein M., Frunzke J., Timoshkin A., Frenking G. Iron bispentazole $Fe(\eta^5-N_5)_2$, a theoretically predicted high-energy compound: structure, bonding analysis, metal-ligand bond strength and a comparison with the isoelectronic ferrocene // J. Chem. Eur. 2001. Vol. 7, No. 19. P. 4155–4163.
840. Willson S.P., Andrews L. Matrix infrared spectra of lanthanide mononitrides (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) // 53rd Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc., Columbus, Ohio, June 15–19, 1998. Columbus (Ohio), 1998. P. TY12.
841. Slack G.A., McNelly T.F. Growth of high purity AlN crystals // J. Crystal Growth. 1976. Vol. 34, No. 2. P. 263–279.
842. Swihart M., Catoire L. Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from ab initio molecular orbital calculations // J. Combust. Flame. 2000. Vol. 121. P. 210–222.
843. Martin J.M.L., El-Yazal J., Francois J-P. The structure and energetics of B_3N_2 , B_2N_3 , and BN_4 . Symmetry breaking effects in B_3N_2 // J. Molecular Physics. 1995. Vol. 85, No. 3. P. 527–537.
844. Martin J.M.L., El-Yazal J., Francois J-P. Structure and vibrations of B_nN_n ($n = 3-10$) // J. Chemical Physics Letters. 1996. Vol. 248. P. 95–101.
845. Jensen F. The stability of cage and ring isomers for carbon and boron nitride clusters // J. Chemical Physics Letters. 1993. Vol. 209, No. 4. P. 417–422.
846. Becker S., Dietze H.-J. Clusterionenbildung von bornitrid in laserplasmen // International Journal of Mass-Spectrometry and Ion Processes. 1986. Vol. 73. P. 157–166.
847. Seifert G., Schwab B. On the formation of boron-nitrogen clusters in a laser-induced plasma // International Journal of Mass-Spectrometry and Ion Processes. 1988. Vol. 85. P. 327–338.
848. Becker S., Dietze H.-J., Kebler G., Bauer H.-D., Pompe W. Investigation of laser-induced plasma deposition of boron nitride // J. Phys. B. Condensed Matter. 1990. Vol. 81. P. 47–51.
849. Wang B., Yu L., Wang W. A semiempirical study of $C_{24}N_4$ and its boron-nitrogen analogs // International Journal of Quantum Chemistry. 1996. Vol. 57, No. 3. P. 465–470.
850. Silaghi-Dumitrescu I., Lara-Ochoa F., Bishot P., Haiduc I. More about boron-nitrogen $B_{12+3n}N_{12+3n}$ fullerene-like cages. An ab initio and AM1 investigation of some 4/6 isomers // J. Molecular Structure (Theochem). 1996. Vol. 367. P. 47–54.
851. Silaghi-Dumitrescu I., Lara-Ochoa F., Haiduc I. $A_{12}B_{12}$ ($A = B, Al$; $B = N, P$) 4/6 fullerene-like cages and their hydrogenated forms stabilized by exohedral bonds. An AM1 molecular orbital study // J. Molecular Structure (Theochem). 1996. Vol. 370. P. 17–23.
852. Karna S.P., Grein F. Ground and low-lying excited states of BN^+ and BN^- obtained by configuration-interaction methods // J. Molecular Physics. 1985. Vol. 56, No. 3. P. 641–652.
853. Hassanzadeh P., Andrews L. Pulsed laser assisted reactions of B and N atoms in a condensing nitrogen stream // J. Physical Chemistry. 1992. Vol. 96, No. 23. P. 9177–9182.
854. Suijlantio A., Pandey R., Recio J. Structure and stability of BN microclusters: ab initio calculations for $(BN)_n$ ($n = 2-4$) // International Journal of Quantum Chemistry. 1994. Vol. 52. P. 199–210.
855. Shao Yi., Jiang Y. Enumeration of $B_{24-m}N_m$ cages // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 1554–1558.

856. Fowler W., Heine T., Mitchell D., Schmidt R., Seifert G. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: the isolated –square rule // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. Vol. 92, No. 12. P. 2197–2201.

857. Pelissier M., Malrieu J.P. Cl investigations on the AlN molecule // J. Molecular Spectroscopy. 1979. Vol. 77, No. 2. P. 322–327.

858. Linnen C.J., Macks D.E., Coombe R.D. Synthesis of Al(N₃)₃ and the deposition of AlN thin films // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, No. 9. P. 1602–1608.

859. Andrews L., Zhou M., Bare W.D. Matrix infrared spectra and density functional calculations of three Al, N, O isomers // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, No. 26. P. 5019–5026.

860. Sieverts A., Brüning H // Arch. Eisenhüttenwes. 1933. Vol. 7. P. 642–645.

861. Gagliardi L., Pyykko P. Cesium and barium as honorary *d* elements: CsN₇Ba as an example // Theoretical Chemistry Accounts. 2003. Vol. 110. P. 205–210.

862. Frunzke J., Lein M., Frenking G. Structures, metal-ligand bond strength, and bonding analysis of ferrocene derivatives with group-15 heteroligands Fe(η⁵-E₅)₂ and FeCp(η⁵-E₅) (E = N, P, As, Sb). A theoretical study // J. Organometallics. 2002. Vol. 21. P. 3351–3359.

863. Lein M., Frunzke J., Frenking G. Structures and bonding of the sandwich complexes [Ti(η⁵-E₅)₂]²⁻ (E = CH, N, P, As, Sb): a theoretical study // J. Inorganic Chemistry. 2003. Vol. 42. P. 2504–2511.

864. Oku T., Kuno M., Kitahara H., Narita I. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials // International Journal of Inorganic Materials. 2001. Vol. 3. P. 597–612.

865. Oku T., Kuno M., Narita I. High-resolution electron microscopy and electronic structures of endohedral La@B₃₆N₃₆ clusters // J. Diamond and Related Materials. 2002. Vol. 11. P. 940–944.

866. Oku T., Suganuma K. High-resolution electron microscopy and structural optimization of C₃₆B₃₆N₃₆ and Fe@B₃₆N₃₆ clusters // J. Diamond and Related Materials. 2001. Vol. 10. P. 1205–1209.

867. Schnick W. Solid-state chemistry with nonmetal nitrides // J. Agnew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. Vol. 32. P. 806–818.

868. Plucknett K.P., Lm H-T. Sintering Silicon Nitride Ceramics in Air // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, No. 12. P. 3538–3541.

869. Pan C., Sampson M.P., Chai Y., Hauge R.H., Margrave J.L. Heats of Sublimation from a Polycrystalline Mixture of C₆₀ and C₇₀ // J. Physical Chemistry. 1991. Vol. 95, No. 8. P. 2944–2946.

870. Diederich F., Whetten R.L. Beyond C₆₀: The Higher Fullerenes // J. Acc. Chem. Res. 1992. Vol. 25, No. 3. P. 119–126.

871. Beckhaus H.-D., Ruchardt C., Kao M., Diederich F., Foote C.S. The Stability of Buckminsterfullerene (C₆₀): Experimental Determination of the Heat of Formation // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. Vol. 31, No. 1. P. 63–64.

872. Chen Z., Ma K., Pan Y., Zhao X., Tang A. Theoretical studies of heterofullerenes C₆₈X₂ (X = N, B) // Can. J. Chem. 1999. Vol. 77. P. 291–298.

873. Chen Z., Ma K., Pan Y., Zhao X., Tang A., Feng J. Calculations on all possible isomers of the substituted fullerenes C₅₈X₂ (X = N, B) using semiempirical methods // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. Vol. 94, No. 16. P. 2269–2276.

874. Chen Z., Zhao X., Tang A. Theoretical Studies of the Substitution Patterns in Heterofullerenes C_{60-x}N_x and C_{60-x}B_x (x = 2–8) // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103, No. 50. P. 10961–10968.

875. Lembke R.R., Ferrante R.F., Weltner W. SiCO, SiN₂, and Si(CO)₂ Molecules: Electron Spin Resonance and Optical Spectra at 4 K // Journal of the American Chemical Society. 1977. Vol. 99, No. 2. P. 416–423.

876. *Schmude R.W., Ran Jr.Q., Gingerich K.A., Kingcade J.E.* Atomization enthalpy and enthalpy of formation of gaseous Si₂ and Si₃ from mass spectrometric equilibrium measurements // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 102, No. 6. P. 2574–2579.

877. *Андреевский Р.А., Хромов Ю.Ф., Лютиков Р.А., Жмуров С.А., Галкин Е.А., Юркова Р.С.* Диссоциация нитрида кремния // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68, № 1. С. 5–8.

878. *Johnson W.C.* Nitrogen compounds of germanium. I. The preparation and properties of Germanic nitride // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. P. 5160–5165.

879. *Аристова Н.М., Белов Г.В.* Термодинамические свойства моонитрида церия // *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88, № 9. С. 1279–1283.

880. *Fang Ch., Koster R.S., Li W., van Huis M.A.* Predicted stability, structures, and magnetism of 3 d transition metal nitrides: the M₄N phases // *Dynamic Article Links. RSC Advances.* 2014. Vol. 4, No. 16. P. 7885–7899.

881. *Tapia-Ruiz N., Segales M., Gregory D.H.* The chemistry of ternary and higher lithium nitrides // *Coordination Chemistry Reviews.* 2013. Vol. 257. P. 1978–2014.

882. *Ding Zh., Qiu L., Li Yongsheng., Zheng D., Li Yongfeng., Yao B., Liu L., Zheng W., Liu X.* High pressure synthesis and characterization of noble metal nitride IrN_x // *Materials Letters.* 2013. Vol. 107. P. 382–385.

883. *Wang Sh., Yu X., Lin Zh., Zhang R., He D., Qin J.* Synthesis, Crystal Structure, and Elastic Properties of Novel Tungsten Nitrides // *Chemistry of Materials.* 2012. Vol. 24. P. 3023–3028.

884. *Salamat A., Woodhead K., Imrar S., Shah U., Hector A., McMillan P.* Synthesis of U₃Se₅ and U₃Te₅ type polymorphs of Ta₃N₅ by combining high pressure-temperature pathways with a chemical precursor approach // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 10041–10044.

885. *Zhang W., Liu T., Bai Y.* First-principles study of the geometrical and electronic structures of In_nN₂ (n = 1–10) clusters // *Computational and Theoretical Chemistry.* 2012. Vol. 986. P. 57–62.

886. *Brugh D.J., Morse M.D.* Resonant two-photon ionization spectroscopy of the 13-electron triatomic Si₂N // *Chemical Physics Letters.* 1997. Vol. 267. P. 370–376.

887. *Schmude R.W., Ran Jr.Q., Gingerich K.A.* Atomization enthalpy and enthalpy of formation of gaseous Si₄ from mass spectrometric equilibrium measurements // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99, No. 10. P. 7998–8003.

888. *Knight L.B., Jr., Hill D.W., Kirk T.J., Arrington C.A.* Matrix Isolation ESR and Theoretical Investigations of ¹¹B¹⁴N¹¹B and ¹⁰B¹⁴N¹¹B: Laser Vaporization Generation // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96, No. 2. P. 555–561.

889. *Yamada Ch., Hirota E.* The A(²Π₁) — X(²Σ⁺) transition of the SiN radical by infrared diode laser spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82, No. 6. P. 2547–2552.

890. *Saito Sh., Endo Y., Hirota E.* The microwave spectrum of the SiN(²Σ⁺) radical // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 78, No. 11. P. 6447–6450.

891. *Yamada Ch., Hirota E., Yamamoto S., Saito Sh.* The vibrational assignment for the A ²Π₁– X²Σ⁺ band system of the SiN radical: The 0-0 bands of ²⁹SiN and ³⁰SiN // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 88, No. 1. P. 46–51.

892. *Zuo T., Dorn H.C., Beavers Ch.M., Olmstead M.M., Balch A.L.* Isolation and Crystallographic Characterization of Tm₃N@D₃(35)-C₈₈ // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.* 2014. Vol. 22. P. 280–288.

893. *Farhat A., Marques M.A.L., Abdul-Al S.N.* Ab initio calculations of the ground and excited states of YN molecule including spin-orbit effects // *Chemical Physics.* 2014. Vol. 429. P. 33–43.

894. *Konnick M.M., Bischof S.M., Ess D.H., Periana R.A., Hashiguchi B.G.* Base accelerated generation of N₂ and NH₃ from an osmium nitride // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2014. Vol. 382. P. 1–7.

895. Yusa H., Kawamura F., Taniguchi T., Hirao N., Ohishi Y., Kikegawa T. High-pressure synthesis and compressive behavior of tantalum nitrides // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115. P. -1-103520-7.

896. Ma Sh., Liu Yi., Ye J., Zhang H., Pang J. Theoretical study on the elastic, electronic and thermodynamic properties of trigonal-type Cr₂N under high pressures // Computational Materials Science. 2014. Vol. 95. P. 620–625.

897. Silva Ch.M., Hunt R.D., Snead L.L., Terrani K.A. Synthesis of Phase-Pure U₂N₃ Microspheres and Its Decomposition into UN // American Chemical Society Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 293–298.

898. Chen L., Zhu J., Hao Y., Zhang L., Xiang G., Yu B., Long X. Theoretical study of the structural phase transition and elastic properties of HfN under high pressures // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2014. Vol. 75. P. 1295–1300.

899. Hanumantha P.J., Datta M.K., Kadakia K.S., Hong D.H., Chung S.J., Tam M.C., Poston J.A., Manivannan A., Kumta P.N. A Simple Low Temperature Synthesis of Nanostructured Vanadium Nitride for Supercapacitor Applications // Journal of Electrochemical Society. 2013. Vol. 160, No. 11. P. A2195–A2206.

900. Ильясов С.Г., Сакович Г.В., Казанцев И.В., Тильзо М.В., Ильясов Д.С. Получение наночастиц нитрида меди из солей нитропроизводных мочевины // Тезисы 10 международной конференции «HE Ms — 2014» Бийск. 3–5 сентября. 2014. Барнаул. С. 144–146.

901. Астафьев В.А., Баранов В.Г., Кузьмин Р.С., Михальчик В.В. и др. Разложение нитрида урана при высоких температурах // Научная сессия НИЯУ МИФИ — 2014: Аннотации докладов конференции. Москва. 2014. Т. 1. С. 194.

902. Потапов А.М. Оценка термодинамических свойств нитрида кюрия // Труды 12 Российского семинара Курган 2014. Курган. 2014. С. 51–52.

903. Iraqi M., Goldberg N., Schwarz H. Neutralization-Reionization Mass Spectrometry Experiments Confirm the Predicted Existence of Cyclic Si₂O and Si₂N Cluster Molecules // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, No. 44. P. 11371–11372.

904. Foster S.C., Lubic K.G., Amano T. The 2–0 band of the A²Π₁←X²Σ⁺ system of SiN near 3.3 μm // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, No. 2. P. 709–713.

905. Diercks D.R., Gorman B.P. Nanoscale measurement of laser-induced temperature rise and field evaporation effects in CdTe and GaN // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, No. 35. P. 20623–20631.

906. Zeng X., Antognini A.F., Beckers H., Willner H. Isomers of Disulfur Dinitride, S₂N₂ // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 1–5.

907. Mulford N.R. Thermodynamics Vienne I.A.E.A. 1966. Vol. 1. P. 231–233.

908. Liu H., Shi D., Sun J., Zhu Z. Extensive spectroscopic calculations of the 21 Λ-S and 74 Ω states of the AsN molecule including the spin-orbit coupling effect // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2015. Vol. 151. P. 155–168.

909. Ильясов С.Г., Тильзо М.В., Казанцев И.В. Получение порошка нитрида меди термоллизом комплексных солей N,N'-динитромочевины // Ползуновский вестник. 2014. Т. 2, № 4. С. 107–109.

910. Li Z., Zhang J., Wang S., Jiang L., Latroche M., Du J., Cuevas F. Mechanochemistry of lithium nitride under hydrogen gas // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 21927–21934.

911. Chen H., Li X., Zhao J., Wu Zh., Yang T., Ma Y., Huang W. First principles study on the influence of electronic configuration of M on Cu₃NM: M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni // Computational and Theoretical Chemistry. 2014. Vol. 1027. P. 33–38.

912. Yuan J., Wang Sh., Si Y., Yang B., Chen H. Investigation of ternary Co_nCN^{-1/0} (n = 1–5) clusters by density functional calculations // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 5516–5525.

913. Anyebe E.A., Zhuang Q., Kesaria M., Krier A. The structural evolution of InN nanorods to microstructures on Si (111) by molecular beam epitaxy // *Semiconductor Science and Technology*. 2014. Vol. 29. P. 085010–085016.
914. Schnepf Z., Danks A.E., Hollamby M.J., Pauw B.R., Murray C.A., Tang Ch.C. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the sol-gel synthesis of Fe₃N and Fe₃C // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, No. 14. P. 5094–5099.
915. Zhang Zh., Liu Y., Han P., Zhuang Sh., Wang T., Luo Sh., Xu B. Metallofullerenes Encaging Mixed-Metal Clusters: Synthesis and Structural Studies of Gd^xHo^{3-x}N@C₈₀ and Gd^xLu^{3-x}N@C₈₀ // *ChemPhysChem Communications*. 2015. Vol. 16, No. 2. P. 295–298.
916. Kravchenko N.G., Poplavnoi A.S. Electronic structure and chemical bond in KN₃ and KSCN crystals // *Journal of Structural Chemistry*. 2015. Vol. 56, No. 6. P. 1029–1035.
917. Perrin A., Antognini A.F., Zeng X., Beckers H., Willner H., Rauhut G. Vibrational Spectrum and Gas-Phase Structure of Disulfur Dinitride (S₂N₂) // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20, No. 33. P. 10323–10331.
918. Kandalam A.K., Blanco M.A., Pandey R. Theoretical Study of Al_nN_n, Ga_nN_n, and In_nN_n (n = 4, 5, 6) Clusters // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, No. 8. P. 1945–1953.
919. Costales A., Blanco M.A., Pendas A.M., Kandalam A.K., Pandey R. Chemical Bonding in Group III Nitrides // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, No. 15. P. 4116–4123.
920. Martin J.M.L., Francois J.P., Gijbels R. Some cost-effective approximations to CCSD and QCISD // *Chemical Physics Letters*. 1990. Vol. 172, No. 5. P. 354–360.
921. Gregory D.H., O'Meara P.M., Gordon A.G., Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D. Structure of Lithium Nitride and Transition-Metal-Doped Derivatives, Li_{3-x}MN (M = Ni, Cu): A Powder Neutron Diffraction Study // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14, No. 5. P. 2063–2070.
922. Beister H.J., Haag S., Kniep R., Strossner K., Syassen K. Phase Transformations of Lithium Nitride under Pressure // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988. Vol. 27, No. 8. P. 1101–1103.
923. Chen P., Xiong Zh., Luo J., Lin J., Tan K.L. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides // *Letters to nature*. 2002. Vol. 420. P. 302–304.
924. Kojima Y., Kawai Y. IR characterization of lithium imide and amide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 395. P. 236–239.
925. Weidner E., Bull D.J., Shabalin I.L., Keens S.G., Telling M.T.F., Ross D.K. Observation of novel phases during deuteration of lithium nitride from in situ neutron diffraction // *Chemical Physics Letters*. 2007. Vol. 444. P. 76–79.
926. Bull D.J., Sorbie N., Baldissin G., Moser D., Telling M.T.F., Smith R.I., Gregory D.H., Ross D.K. In situ powder neutron diffraction study of non-stoichiometric phase formation during the hydrogenation of Li₃N // *Earaday Discuss.* 2011. Vol. 151. P. 263–270.
927. Zhang W.Q., Sun J.M., Zhao G.F., Zhi L.L. The structural and electronic properties of In_nN (n = 1–13) clusters // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 129. P. 064310-1 – 064310-6.
928. Zhang W.Q., Zhao G.F., Sun J.M., Zhi L.L., Gu Y.Z. First-principles study of the geometrical and electronic structures of In_n (n = 2–16) clusters // *Chemical Physics*. 2009. Vol. 361. P. 44–48.
929. Wang Ch.Sh., Balasubramanian K. Electronic states and vibrational frequencies of the triatomic Ga₂N, GaN₂, and their cations and anions // *Chemical Physics Letters*. 2005. Vol. 402. P. 294–299.
930. Song B., Yao Ch.H., Cao P.L. Density-functional study of structural and electronic properties of Ga_nN (n = 1–19) clusters // *Physical Review*. 2006. Vol. 74. P. 035306-1 – 035306-8.
931. Song B., Cao P.L., Li B.X. Theoretical study of the structure of a Ga₆N₆ cluster // *Physics Letters A*. 2003. Vol. 315. P. 308–312.

932. Song B., Cao P.L. Theoretical study of structures of a Ga_5N_5 cluster // *Physics Letters A*. 2002. Vol. 306. P. 57–61.

933. Wang J., Wang G., Zhao J. Structure and electronic properties of Ge_n ($n = 2-25$) clusters from density-functional theory // *Physical Review B*. 2001. Vol. 64. P. 205411-1 – 205411-5.

934. Froben F.W., Schulze W., Kloss U. Raman spectra of matrix-isolated group IIIA dimers: Ga_2 , In_2 , Tl_2 // *Chemical Physics Letters*. 1983. Vol. 99, No. 5, 6. P. 500–502.

935. Song B., Cao P.L. Theoretical study of structures of a Ga_3N_3 cluster // *Physics Letters A*. 2002. Vol. 300. P. 485–490.

936. Song B., Cao P.L. Theoretical Analysis of Structures of a Ga_4N_4 Cluster // *Chin. Phys. Lett.* 2003. Vol. 20, No. 9. P. 1488–1491.

937. Zhou M., Andrews L. Reactions of Laser-Ablated Ga, In, and Tl Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Infrared Spectra and Density Functional Calculations of GaN , NGaN , NInN , and the M_3N and MN_3 Molecules // *J. Phys. Chem. A*. 2000. Vol. 104, No. 8. P. 1648–1655.

938. Song B., Cao P.L. Geometric and electronic structures of small GaN clusters // *Physics Letters A*. 2004. Vol. 328. P. 364–374.

939. Staudt C., Wucher A., Neukermans S., Janssens E., Vanhoutte F., Vandeweert E., Silverans R.E., Lievens P. Internal excitation of sputtered neutral indium clusters // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2002. Vol. 193. P. 787–793.

940. Diercks D.R., Gorman B.P. Nanoscale Measurement of Laser-Induced Temperature Rise and Field Evaporation Effects in CdTe and GaN // *The Journal of Physical Chemistry*. 2015. Vol. 22. P. 1–44.

941. Himmel H.J., Hebben N. Spectroscopic Evidence for a Dinitrogen Complex of Gallium and Estimation of the Ga-N₂ Bond Strength // *Chem. Eur. J*. 2005. Vol. 11. P. 4096–4102.

942. Gray P., Waddington T.C. Fundamental vibration frequencies and force constants in the azide ion // *Trans. Faraday. Soc.* 1957. Vol. 53. P. 901–908.

943. Chen P., Xiong Zh., Luo J., Lin J., Tan K.L. Interaction between Lithium Amide and Lithium Hydride // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107. P. 10967–10970.

944. Manzel K., Engelhardt U., Abe H., Schulze W., Froben F.W. Matrix raman studies of Bi_n ($n \geq 2$) molecules // *Chemical Physics Letters*. 1981. Vol. 77, No. 3. P. 514–516.

945. Gingerich K.A. Gaseous Phosphorus Compounds. III. Mass Spectrometric Study of the Reaction between Diatomic Nitrogen and Phosphorus Vapor and Dissociation Energy of Phosphorus Mononitride and Diatomic Phosphorus // *The Journal of Physical Chemistry*. 1969. Vol. 73, No. 8. P. 2734–2741.

946. Potter R.L., Distefano V.N. Thermodynamic functions of some phosphorus compounds // *J. Phys. Chem.* 1961. Vol. 65. P. 849–855.

947. Easley W.C., Weltner W. ESR of the CN Radical in Inert Matrices // *The Journal of Chemical Physics*. 1970. Vol. 52, No. 1. P. 197–200.

948. Ching W.Y., Rulis P. Ab initio calculation of the electronic structure and spectroscopic properties of spinel $\gamma\text{-Sn}_3\text{T}_4$ // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73. P. 045202.

949. Huang M., Feng Y.P. Theoretical prediction of the structure and properties of Sn_3N_4 // *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96, No. 7. P. 4015–4018.

950. Gordon R.G., Hoffman D.M., Riaz U. Low-Temperature Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Tin Nitride Thin Films // *Chem. Mater.* 1992. Vol. 4. P. 68–71.

951. Shemkunus M.P., Petuskey W.T., Chizmeshya A.V.G., Leinenweber K., Wolf G.H. Hardness, elasticity, and fracture toughness of polycrystalline spinel germanium nitride and tin nitride // *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19, No. 5. P. 1392–1396.

952. Ching W.Y., Mo Sh.D., Ouyang L., Rulis P. Theoretical Prediction of the Structure and Properties of Cubic Spinel Nitrides // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, No. 1. P. 75–80.

953. Ching W.Y., Mo Sh.D., Tanaka I., Yoshiya M. Prediction of spinel structure and properties of single and double nitrides // Physical Review B. 2001. Vol. 63. P. 064102–064104.
954. Remy J.C., Hantzpergue J.J. Obtention de films étain-azote par pulvérisation cathodique réactive — identification de la phase amorphe Sn_3N_4 // Thin Solid Films. 1975. Vol. 30. P. 197–204.
955. Colquhoun I., Wild S., Grieveson P., Jack K.H. Thermodynamics of the Silicon-Nitrogen- Oxygen System // Proc. Brit. Ceram Soc. 1973. Vol. 22. P. 207–224.
956. Wild S., Grieveson P., Jack K.H. “Special Ceramics 5” Ed. P. Popper; Stoke-on-Trent. Brit. Ceram. Res. Ass. 1972. P. 271.
957. Wild S., Grieveson P., Jack K.H. “Special Ceramics 5” Ed. P. Popper; Stoke-on-Trent. Brit. Ceram. Res. Ass. 1972. P. 385.
958. Dodge F.B., Davis H.N. Vapor Pressure of Liquid Oxygen and Nitrogen // J. Am. Chem. Soc. 1927. Vol. 49, No. 3. P. 610–620.
959. Chung J.G. Estimation of Vapor Pressure of Liquid Oxygen between the Triple and Critical Points // Korean J. of Chem. Eng., Short Communication. 1997. Vol. 14, No. 3. P. 209–212.
960. Дриц М.Е., Будберг П.Б., Кузнецов Н.Т., Дриц А.М., Пановко В.М. Свойства элементов. 1997. Т. 1. 432 с., Т. 2. 445 с.
961. Frost A.A., Kalkwarf D.R. A Semi-Empirical Equation for the Vapor Pressure of Liquids as Function of Temperature // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21, No. 2. P. 264–267.
962. Goodwin R.D. Nonanalytic Vapor Pressure Equation with Data for Nitrogen and Oxygen // Journal of Research of the National Bureau of Standards — A. Physics and Chemistry. 1969. Vol. 73A, No. 5. P. 487–491.
963. Hoge H.J. Vapor Pressure and Fixed Points of Oxygen and Heat Capacity in the Critical Region // J. Research Paper. 1950. Vol. 44, No. 3. P. 321–331.
964. Muijlwijk R., Moussa M.R., Dijk H.V. The Vapor Pressure of Liquid Oxygen // Physica. 1966. Vol. 32, No. 5. P. 805–822.
965. Stewart R.B., Jacobsen R.T., Wagner W. Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressures to 80 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. Vol. 20, No. 5. P. 917–1023.
966. Wagner W., Ewers J., Pentermann W. New vapor-pressure measurements and a new rational vapor-pressure equation for oxygen // J. Chem. Thermodynamics. 1976. Vol. 8, No. 11. P. 1049–1060.
967. O’Hare P.A.G. Dissociation Energies, Enthalpies of Formation, Ionization Potentials, and Dipole Moments of NS and NS^+ // Journal of Chemical Physics. 1970. Vol. 52, No. 6. P. 2992–2996.
968. Roesky H.W., Anhaus J., Sheldrick W.S. Synthesis and Crystal Structure of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{N}_2)\text{RuCl}]^+\text{AlCl}_4^-$. Preparation of Novel S_2N_2 Complexes // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, No. 1. P. 75–79.
969. Patton R.L., Jolly Wh.L. Reactions of Disulfur Dinitride with Antimony Pentachloride // Inorgan. Chemistry. 1969. Vol. 8, No. 7. P. 1389–1392.
970. Lie G.C., Peyerimhoff S.D., Buenker R.J. Configuration interaction studies of low-lying valence and Rudberg states of NS // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, No. 6. P. 2672–2678.
971. Banister A.J., Gorrell I.B. Poly (sulfur nitride): The First Polymeric Metal // Advanced Materials. 1998. Vol. 10, No. 17. P. 1415–1429.
972. Yan M.F., Chen H.T. Structural, elastic and electronic properties of Cr_2N : A first-principles study // Computational Materials Science. 2014. Vol. 88. P. 81–85.
973. Yu.R., Jiang Y., Zhou R. First-principle studies of the stability, electronic and elastic properties of trigonal-type M_2N ($\text{M} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Nb}$ and Ta) // Solid State Communications. 2014. Vol. 186. P. 32–37.

974. Lv Z.Q., Shi Z.P., Gao Y., Wang Z.H., Sun S.H., Fu W.T. Electronic and elastic properties of ϵ -phases $\text{Cr}_{2-x}\text{V}_x\text{N}$ ($x = 0, 1, 2$) from density-functional calculations // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 583. P. 79–84.
975. Evans J.H., Eyre B.L. The heat of solution and diffusivity of nitrogen in molybdenum // Acta Metallurgica. 1969. Vol. 17. P. 1109–1114.
976. Frauenfelder R. Permeation, Diffusion, and Solution of Nitrogen in Tungsten and Molybdenum // Journal of Chemical Physics. 1968. Vol. 48, No. 9. P. 3966–3971.
977. Hultgreen R., Desai R.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D.D. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // Ohio: ASM. 1973. 460 p.
978. Kelly P.F., Slawin A.M.Z. The Preparation of Salts of $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Se}_2\text{N}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$, the First Adducts of Diselenium Dinitride // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. Vol. 34, No. 16. P. 1758–1759.
979. Kelly P.F., Slawin A.M.Z. Preparation and crystal structure of $[(\text{AlBr}_3)_2(\text{Se}_2\text{N}_2)]$, the first example of a main-group element adduct of diselenium dinitride // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. P. 4029–4030.
980. Kelly P.F., Slawin A.M.Z., Soriano-Rama A. Use of Se_4N_4 and $\text{Se}(\text{NSO})_2$ in the preparation of palladium adducts of diselenium dinitride, Se_2N_2 ; crystal structure of $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6(\text{Se}_2\text{N}_2)]$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. P. 559–562.
981. Durham S.J.P., Shanker K., Drew R.A.L. Thermochemistry of the Si-O-N-C system with relation to the formation of silicon nitride // Canadian Metallurgical Quarterly. 1991. Vol. 30, No. 1. P. 39–43.
982. Carlson O.N. The N-Si (Nitrogen-Silicon) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11, No. 6. P. 569–573.
983. Barin J. Thermo-chemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1989. P. 1739.
984. Blegen K. Equilibria and Kinetics in the System Si-N and Si-N-O // Special Ceramics. 1975. Vol. 6. P. 223–244.
985. Wood J., Adams G., Mukeryi J., Margzave J // Third Int. Confer. on Chem. Thermodynamics. Austria: IUPAC. 1973. Vol. 1. P. 115.
986. Nakamura T., Hayashi H., Hanaoka T., Ebina T. Preparation of Copper Nitride (Cu_3N) Nanoparticles in Long-Chain Alcohols at 130–200°C and Nitridation Mechanism. // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 710–715.
987. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. Синтез наноразмерного оксида меди // Ползуновский вестник. 2010. № 4–1. С. 20–23.
988. Okamoto H., Massalski T.B. Bull Alloy Phase Diagrams 1984. Vol. 5, No. 4. P. 381–382.
989. Kibler G.M., Lyon T.F., Linevsky M.J., Desantis V.J. Carbonization of Plastics and Refractory Materials Research, Techn. Report WADD-TR-60-646. 1964. Part 3. Vol. 2.
990. Ohanessian G., Durand G., Volatron F., Halwick P., Malriev J. Theoretical study of the AsN spectrum // Chemical Physics Letters. 1985. Vol. 115, No. 6. P. 545–548.
991. Wang S.Y., Qiu J.H., Wang X.Q., Yuan N.Y., Ding J.N., Huang W.H. The evolution of Cu_3N films irradiated by femtosecond laser pulses // Applied Surface Science. 2013. Vol. 268. P. 387–390.
992. Maruyama T., Morishita T. Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 4104–4107.
993. Asano M., Umeda K., Tasaki A. Cu_3N Thin Film for a New Light Recording Media // Japanese Journal of Applied Physics. 1990. Vol. 29, No. 10. P. 1985–1986.
994. Moreno-Armenta G., Soto G. Stability and electronic structure of intrinsic and intercalated copper nitride alloys // Solid State Sciences. 2008. Vol. 10. P. 573–579.

995. *Moreno-Armenta G., Martinez-Ruiz A., Takeuchi N.* Ab initio total energy calculations of copper nitride: the effect of lattice parameters and Cu content in the electronic properties // *Solid State Sciences*. 2004. Vol. 6. P. 9–14.
996. *Hahn U., Weber W.* Electronic structure and chemical-bonding mechanism of Cu_3N , Cu_3Npd , and related Cu(I) compounds // *Physical Review B*. 1996-1. Vol. 53, No. 19. P. 12685–12693.
997. *Ji A.L., Lu N.P., Gao L., Zhang W.B., Liao L.G., Cao Z.X.* Electrical properties and thermal stability of Pd-doped copper nitride films // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. P. 043705–043709.
998. *Fromm E., Jenm H.* Zur Hochtemperaturlöslichkeit von stickstoff in wolfram // *J. Less-Common Metals*. 1969. Vol. 17, No. 1. P. 124–126.
999. *Martin E.* *Arch. Eisenhüttenwesen*. 1929(1930). Vol. 3. P. 407–410.
1000. *Hörz G., Steinheil E.* The solubility of nitrogen in niobium-molybdenum solid solutions // *Journal of the Less-Common Metals*. 1970. Vol. 21. P. 84–88.
1001. *Steinheil E.* Dissertation, Universität. Stuttgart. 1970.
1002. *Hörz G., Steinheil E.* Thermodynamische Beschreibung der metallreichen Seite des Systems Niob-Molybdän-Stickstoff // *High Temp-High Press (HTHP)*. 1971. Vol. 3, No. 5. P. 565–579.
1003. *Fromm E., Jehn J.* Gleichwichte und entgasungskinetik in den systemen Mo-N, W-N und Re-N // *High Temp-High Press (HTHP)*. 1971. Vol. 3, No. 5. P. 553–564.
1004. *Козина Л.Н., Ревякин А.В., академик Самарин А.М.* Растворимость азота в жидких ниобии и молибдене // *ДАН СССР*. 1969. Т. 184, № 2. С. 397–399.
1005. *Friedman A.S., Hilsenrath J.* The thermodynamic and transport properties of liquid hydrogen and its isotopes. Part I // *Nat Bur. Stand. NBS Report 3163*, March 15, 1954. P. 1–12.
1006. *Jhon M.S., Chang S.* The Significant Structures of Liquid Fluorine // *The Journal of the Korean Chemical Society*. 1964. Vol. 8, No. 2. P. 65–67.
1007. *Aoyama S., Kanda E.* Studies on fluorine at low temperatures. II. Vapor pressure of fluorine // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1937. Vol. 12, No. 9. P. 416–419.
1008. *Giauque W.F., Powell T.M.* Chlorine. The Heat Capacity, Vapor Pressure, Heats of Fusion and Vaporization, and Entropy // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol. 61, No. 8. P. 1970–1974.
1009. *Fischer J., Bingle J.* The vapor of bromine from 24 to 116° // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, No. 24. P. 6511–6512.
1010. *Baxter G.P., Hickey C.H., Holmes W.C.* The vapor pressure of iodine // *J. Am. Chem. Soc.* 1907. Vol. 29, No. 2. P. 127–136.
1011. *Berkenblit M., Reisman A.* The Vapor Pressure of Iodine in the Temperature Interval 43°-80°C // *Journal of the Electrochemical Society*. 1966. Vol. 113, No. 1. P. 93–95.
1012. *Harris, Ronald M.* Standard Entropy of Crystalline Iodine from Vapor Pressure Measurements: A Physical Chemistry Experiment // *Journal of Chemical Education*. 1978. Vol. 55, No. 11. P. 745–747.
1013. *Keesom W.H., Keesom P.H.* The Viscosity of Hydrogen Vapour // *Physica*. 1940. Vol. VII, No. 1–4. P. 29–32.
1014. *El Hadi, Z.E.H.A., Dorrepaal J.A., Durieux M.* Pressure-Volume Isotherms of Hydrogen Gas between 19 and 23°K // *Physica*. 1969. Vol. 41, No. 2. P. 320–331.
1015. *Harmsel H. Ter, Van Dijk H., Durieux M.* The Heat of Vaporization of Equilibrium Hydrogen // *Physica*. 1967. Vol. 33, No. 2. P. 503–522.
1016. *Itterbeek A.V., Verbeke O., Theewes F., Staes K., Boelpaep J.D.* The Difference in Vapour Pressure between Normal and Equilibrium Hydrogen. Vapour Pressure of Normal Hydrogen between 20°K and 32°K // *Physica*. 1964. Vol. 30, No. 6. P. 1238–1244.

1017. Справочник по физико-техническим основам криогеники / Под редакцией Малкова М.П. М.: Энергоатомиздат. 1985. 431. 649 с.
1018. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цимарный В.А. Термодинамические свойства гелия. М.: Издательство стандартов. 1984. 320 с.
1019. Wiberg N., Fischer G., Bachhuber H. Cis- and trans- Diazene (Diimine) // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. Vol. 16, No. 11. P. 781.
1020. Kosbahn W., Schäfer H. A Novel Heteroaromatic System: 2,1,3-Benzothiadiazinylim Derivatives // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. Vol. 16, No. 11. P. 780.
1021. Collin R.L., Lipscomb W.N. The Crystal Structure of Hydrazine // *Acta Crystallogr.* 1951. Vol. 4. P. 10–14.
1022. Zhao E., Wu Z. Structural, electronic and mechanical properties of ReN_2 from first principles // *Computational Materials Science* 2008. Vol. 44. P. 531–535.
1023. Wiberg N., Bayer H., Bachhuber H. Isolation of Tetrazene, N_4H_4 // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1975. Vol. 14, No. 11. P. 177–178.
1024. Kroner J., Wiberg N., Bayer H. Photoelectron Spectrum of Tetrazene // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1975. Vol. 14, No. 3. P. 178.
1025. Baur E., Voorman G.L. Über Eisen und chromnitrid // *Z. Physik. Chem.* 1905. Vol. 52. P. 467–470.
1026. Maxted B., Pild B. Studies in nitride formation // *J. Soc. Chem. Ind. Transactions, Birmingham Section.* 1918. Vol. 37, No. 7. P. 105–108.
1027. Fowler G.J. Iron Nitride // *J. Chem. Soc. (London).* 1901. Vol. 79. P. 285–299.
1028. Kim T.K., Takahashi M. New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment // *Appl. Phys. Lett.* 1972. Vol. 20. June. P. 492–494.
1029. Lehrer E. Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht // *Zeitschrift für Elektrochemie.* 1930. Bd. 36, № 6. P. 382–393.
1030. Mulford N.R. // *Thermodynamics I.A.E.I.* 1966. Vol. 1. P. 231.
1031. Kano A., Kazama N.S., Fujimori H., Takahashi T. Metastable Fe nitrides with high B_c prepared by reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53, No. 11. November. P. 8332–8334.
1032. Komuro M., Kozono Y., Hanazono M., Sugita Y. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe_{16}N_2 films with high saturation magnetic flux density (invited) // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67, No. 9. May. P. 5126–5130.
1033. Fiedler A., Iwata S. Portrait of diatomic FeN. A theoretical study // *Chemical Physics Letters.* 1997. Vol. 271, No. 6. P. 143–151.
1034. Aiuchi K., Shibuya K. Jet-Cooled Optical Spectroscopy of FeN between 16 300 and 21 600 cm^{-1} // *Journal of Molecular Spectroscopy.* 2000. Vol. 204. P. 235–261.
1035. Curtius T. Ueber Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) N_3H // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1890. Vol. 23. P. 3023–3033.
1036. Soni H.R., Mankad V., Gupta S.K., Jha P.K. A first principles calculations of structural, electronic, magnetic and dynamical properties of mononitrides FeN and CoN // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 522. P. 106–113.
1037. Милинская И.Н., Томили И.А. Растворимость азота в альфа-железе // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1968. № 5. С. 132–135.
1038. Fountain R.W., Chipman J. Solubility and Precipitation of Vanadium Nitride in Alpha and Gamma Iron // *Transactions of the Metallurgical Society of Aime.* 1958. Vol. 212. P. 737–748.
1039. Grieveson P., Turkdogan E.T. Kinetics of Reaction of Gaseous Nitrogen with Iron Part II: Kinetics of Nitrogen Solution in Alpha and Delta Iron // *Transactions of the Metallurgical Society of Aime.* 1964. Vol. 230. December. P. 1605–1609.
1040. White D., Walsh P.N., Goldstein H.W., Dever D.F. Rare earths. II A mass spectrometric determination of the heats of sublimation (or vaporization) of neodymium,

praseodymium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium and lutetium // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65, No. 8. P. 1404–1409.

1041. *Wriedt H.A., Gonzalez O.D.* The Solubility of Nitrogen in Solid Iron-Nickel Alloys Near 1000 °C // Transactions of the Metallurgical Society of Aime. 1961. Vol. 221. P. 532–535.

1042. *Nacken M., Jargon F.* Untersuchungen zur Verformungsalterung stickstoffhaltigen Reineisens durch Dämpfungs- und Festigkeitsmessungen // Arch. Eisenhüttenw. 1966. Vol. 37. P. 229.

1043. *Schenek H., Froberg M.G., Reinders F.* Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit des Stickstoffs in Eisenlegierungen im Temperaturbereich von 700 bis 1200 °C // Stahl u. Eisen. 1963. Vol. 83, No. 2. P. 93–99.

1044. *Rawlings R., Tambini D.* The Determination of the Alpha Phase Boundaries of the Iron-Nitrogen System by Internal Friction Methods // Journal of the Iron and Steel Institute. 1956. Vol. 184. P. 302–308.

1045. *Atkinson D., Bodsworth C.* Thermodynamic Properties of Nitrogen in Austenitic Iron and Iron-Nickel Alloys // Journal of the Iron and Steel Institute. 1970. Vol. 208. P. 587–593.

1046. *Elliott I.F., Gleiser M., Ramakrishna V.* Thermochemistry for Steelmaking. Vol. 11. Reading/Mass.: Addison-Wesley. 1963.

1047. *Gomersall D.W., McLean A., Ward R.G.* The solubility of nitrogen in liquid iron and liquid iron-carbon alloys // Trans Met Soc AIME. 1968. Vol. 242. P. 1309–1314.

1048. *Kunze H.D., Schürmann E., Parlee N.A.D.* Influence of Temperature and Equivalent Effect of Added Elements on the Solubility, Activity, and Activity Coefficient of Nitrogen in Liquid Iron // Metallurgical Transactions. 1970. Vol. 1. P. 281–290.

1049. *Fast J.D., Verrijp M.B.* Solubility of Nitrogen in Alpha-Iron // J. Iron Steel and Steel Institute. 1955. Vol. 180. P. 337–343.

1050. *Fast J.D., Verrijp M.B.* Diffusion of Nitrogen in Iron // J. Iron Steel and Steel Institute. 1954. Vol. 176. P. 24–27.

1051. *Friedrich A., Winkler B., Bayarjargal L., Morgenroth W., Juarez-Arellano E.A., Milman V., Refson K., Kunz M., Chen K.* Novel Rhenium Nitrides // Physical Review Letters. 2010. Vol. 105, No. 8. P. 085504(4).

1052. *Hahn H., Konrad A.* Über das System Rhenium/Stickstoff // Z. Anorg. Allg. Chem. 1951. Vol. 264. P. 174–180.

1053. *Haq A., Meyer O.* Superconducting and Electrical Properties of Rhenium Nitride and Amorphous Rhenium Prepared by Ion Implantation // Journal of Low Temperature Physics. 1983. Vol. 50, No. 1/2. P. 123–133.

1054. *Clark P., Dhandapani B., Oyama S.T.* Preparation and hydrodenitrogenation performance of rhenium nitride // Applied Catalysis A: General 1999. Vol. 184. L175–L180.

1055. *Kojima R., Aika K.* Rhenium containing binary catalysts for ammonia synthesis // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 209. P. 317–325.

1056. *Soto G., Rosas A., Farias M.H., De la Cruz W., Diaz J.A.* // Characterization of rhenium nitride films produced by reactive pulsed laser deposition // Materials Characterization. 2007. Vol. 58. P. 519–526.

1057. *Fuchigami M., Inumaru K., Yamanaka Sh.* Interstitial binary nitride ReN_x phases prepared by pulsed laser deposition: Structure and superconductivity dependence on nitrogen stoichiometry // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 486. P. 621–627.

1058. *Busch T., Do-odd R.A.* The Solubility of Hydrogen and Nitrogen in Liquid Alloys of Iron, Nickel, and Cobalt // Trans AIME. 1960. Vol. 218. P. 483–490.

1059. *Blossey R.G., Pehlke R.D.* Solubility of Hydrogen in Liquid Cobalt Alloys // Trans. AIME. 1966. Vol. 236. P. 28–31.

1060. Самсонов Г.В., Верхоглядова Т.С. К вопросу о получении нитрида рения // Украинский химический журнал. 1964. Т. 30, № 2. С. 143–146.

1061. Pasqualini R., Comazzi V., Bellande E., Duatti A. Marchi A. A New Efficient Method for the Preparation of ^{99m}Tc -Radiopharmaceuticals Containing the $\text{Tc}\equiv\text{N}$ Multiple Bond // Appl. Radiat. Isot. 1992. Vol. 43, No. 11. P. 1329–1333.

1062. Jehn H., Hohloch K.D., Fromm E. Short Communication Hochtemperatur-Löslichkeit von Stickstoff in Rhenium // Journal of the Less-Common Metals. 1972. Vol. 27, No. 1. P. 98–100.

1063. Paiva R., Nogueira R.A. Atomic and electronic structures of $4d$ transition-metal nitrides // Physical Review B. 2007. Vol. 75, No. 8. P. 085105-1 – 085105-10.

1064. Guillermet A.F., Häglund J., Grimvall G. Cohesive properties of $4d$ transition-metal carbides and nitrides in the NaCl-type structure // Physical Review B. 1992. Vol. 45, No. 20. P. 11557–11567.

1065. Trzebiatowski W., Rudzinski I. Short Communications The composition and structure of technetium nitride and technetium borides // Journal of the Less-Common Metals. 1964. Vol. 6. P. 244–245.

1066. Виноградов И.В., Конарев М.И., Зайцева Л.Л., Шепельков С.В. Нитриды технеция // Журн. неорганической химии. 1978. Т. XXIII. Вып. 5. С. 1158–1160.

1067. Бурцев В.Т. Десорбция газа из жидкого металла в вакууме. М.: Металлургия. 1987. 232 с.

1068. Andrews L. Reactions of laser-ablated first-row transition metal atoms with nitrogen: matrix infrared spectra of MN, NMN and $(\text{MN})_2$ molecules // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1998. Vol. 97. P. 63–75.

1069. Andrews L., Citra A., Chertihin G.V., Bare W.D., Neurock M. Reactions of Laser-Ablated Co and Ni Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Infrared Spectra and DFT Calculations of Metal Nitride Molecular Species and Complexes // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P. 2561–2571.

1070. Bauschlicher C.W., Partridge H., Langhoff S.R. Theoretical Study of Cr^+ and Co^+ Bound to H_2 and N_2 // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 2475–2479.

1071. Siegbahn E.M., Blomberg M.R.A. A Theoretical Study of the Interaction of Iron and Nickel with Nitrogen // Chemical Physics. 1984. Vol. 87. P. 189–201.

1072. Gokcen N.A. Solubility of Nitrogen in Liquid Manganese // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1961. Vol. 221. P. 201–201.

1073. Paduani C. Band structure of the mononitrides CoN, NiN and CuN in the zinc-blende structure // Solid State Communications. 2008. Vol. 148. P. 297–300.

1074. Humbert I.C., Elliott I.F. The Solubility of Nitrogen in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1960. Vol. 218. P. 1077–1087.

1075. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchungen über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (II) // Eisenhüttenwesen. 1959. Vol. 30, No. 9. P. 533–536.

1076. Pehlke R.D., Elliott I.F. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys. 1. Thermodynamics // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1960. Vol. 218, No. 6. P. 1088–1101.

1077. Asher R.L., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P.J. Optical Excitation of $\text{Co} + \cdot\text{N}_2$ // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 1068–1072.

1078. Chertihin G.V., Andrews L., Neurock M. Reactions of Laser-Ablated Iron Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Novel Iron Nitride Molecules // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 14609–14617.

1079. Andrews L., Chertihin G.V., Citra A., Neurock M. Reactions of Laser-Ablated Iron Atoms with N_2O , NO, and O_2 in Condensing Nitrogen. Infrared Spectra and Density

Functional Calculations of Ternary Iron Nitride Oxide // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 11235–11241.

1080. Диссертация Шокодько А.В. Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti. М. 2018. 119 с.

1081. Shim I., Mandix K., Gingerich K.A. Electronic states and nature of bonding in the molecule RhN bby all-electron ab initio calculations // Journal of Molecular Structure (Theochem). 1997. Vol. 393. P. 127–139.

1082. Aberg D., Erhart P., Crowhurst J., Zaug J.M., Goncharov A.F., Sadigh B. Pressure-induced phase transition in the electronic structure of palladium nitride // Physical Review B. 2010. Vol. 82. P. 104116 – 104116-9.

1083. Young A.F., Sanloup Ch., Gregoryanz E., Scandolo S., Hemley R.J., Mao H. Synthesis of Novel Transition Metal Nitrides IrN₂ and OsN₂ // Physical Review Letters. 2006. Vol. 96. P. 155501–155504.

1084. Crowhurst J.C., Goncharov A.F., Sadigh B., Evans Ch.L., Morrall P.G., Ferreira J.L., Nelson A.J. Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium // Science. 2006. Vol. 311. P. 1275–1278.

1085. Бараташвили И.Б., Федотов В.П., Самарин А.М., Бережуани В.М. Растворимость азота в жидком марганце // Доклады АН СССР. Химия. 1961. Т. 139, № 6. С. 1354–1355.

1086. Kudielka H., Grabke H.J. Untersuchung des Phasendiagramms Mangan-Stickstoff durch Rontgenbeugung bei hohen Temperaturen // Z. Metallkde. 1975. Vol. 66. P. 469–471.

1087. Holmes N.C., Moriarty J.A., Gathers G.R., Nellis W.J. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar) // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66, No. 7. P. 2962–2967.

1088. Friedman Hill E.J., Field R.W. First observation and electronic structure of the diatomic platinum nitride molecule // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, No. 9. P. 6141–6152.

1089. Fan C.Z., Zeng S.Y., Li L.-H., Zhan Z.-J., Liu R.-P., Wang W.-K., Zhang P., Yao Y.-G. Potential superhard osmium dinitride with fluorite and pyrite structure: First-principles calculations // Physical Review B. 2006. Vol. 74. P. 125118–215124.

1090. Montoya J.A., Hernandez A.D., Sanloup C., Gregoryanz E., Scandolo S. OsN₂: Crystal structure and electronic properties // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90. P. 011909–0119012.

1091. Krishnamurthy S., Montalti M., Wardle M.G., Shaw M.J., Briddon P.R., Syensson K., Hunt M.R. Nitrogen ion irradiation of Au(110): Photoemission spectroscopy and possible crystal structures of gold nitride // Physical Review B. 2004. Vol. 70. P. 045414–045423.

1092. Grossman J.C., Mizel A., Cote M., Cohen L., Louie S.G. Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties // Physical Review B. 1999. Vol. 60, No. 9. P. 6343–6347.

1093. Zheng J.-C. Superhard hexagonal transition metal and its carbide and nitride: Os, OsC, and OsN // Physical Review B. 2005. Vol. 72. P. 052105-1 – 052105-4.

1094. Wu Z., Hao X., Liu X., Meng J. Structures and elastic properties of OsN₂ investigation via first-principles density functional calculations // Physical Review B. 2007. Vol. 75. P. 054115-1 – 054115-6.

1095. Wang Y., Arai M., Sasaki T., Fan C.Z. Ab initio study of monoclinic iridium nitride as a high bulk modulus compound // Physical Review B. 2007. Vol. 75. P. 104110-1 – 104110-6.

1096. Hernandez E., Canadell E. Marcasite vs. arsenopyrite structural choice in MN₂ (M = Ir, Os, and Rh) transition metal nitrides // Journal of Materials Chemistry. 2008. Vol. 18. P. 2090–2095.

1097. Zhang M., Wang M., Cui T., Ma Y., Niu Y., Zou G. Electronic structure, phase stability, and hardness of the osmium borides, carbides, nitrides, and oxides: First-principles calculation // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2008. Vol. 69. P. 2096–2102.
1098. Moreno-Armenta M.G., Diaz J., Martinez-Ruiz A., Soto G. Synthesis of cubic ruthenium nitride by reactive pulsed laser ablation // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. Vol. 68. P. 1989–1994.
1099. Crowhurst J.C., Goncharov A.F., Sadigh Y., Zaug J.M., Aberg D., Meng Y., Prakapenka V.B. Synthesis and characterization of nitrides of iridium and palladium // J. Mater. Res. 2008. Vol. 23, No. 1. P. 1–7.
1100. Wu Z., Meng J. Ab initio study on the physical properties of CoN_3 and RhN_3 with skutterudite structure // Computational Materials Science. 2008. Vol. 43. P. 495–500.
1101. Soto G. Synthesis of PtN_x films by reactive laser ablation // Materials Letters. 2004. Vol. 58. P. 2178–2180.
1102. Andreas Z., Gernard M., Ralf R. Synthesis of Cubic Zirconium and Hafnium Nitride Having Th_3P_4 Structure // Nat. Mater. 2003. Vol. 2. P. 185–189.
1103. Ashkan S., Hector A.L., Gray B.M., Kimber S.A.J., Pierre B., Mcmillan P.F. Synthesis of Tetragonal and Orthorhombic Polymorphs of Hf_3N_4 by Higt-Pressure Annealing of a Prestructured Nanocrystalline Precursor // JACS. 20013. Vol. 135. P. 9503–9511.
1104. Frierson W.J., Browne A.W. Preparation of Ammonium Trinitride from Dry Mixtures of Sodium Trinitride and an Ammonium Salt // J. Am. Chem. Soc. 1934. Vol. 267, No. 56. P. 2384.
1105. Zerr A., Miehe G., Li J.W., Dzivenko D.A., Bulatov V.K., Hofer H., Bolfan Casanova N., Fialin M., Brey G., Watanabe T. Higt-Pressure Synthesis of Tantalum Nitride Having Orthorhombic U_2S_3 Structure // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 2282–2288.
1106. Wang S.M., Yu X.H., Lin Z.J., Zhang R.F., He D.W., Qin J.Q., Zhu J.L., Han J.T., Wang L., Mao H.K. Synthesis, Crystal Structure, and Elastic Properties of Novel Tungsten Nitrides // Chem. Mater. 2012. Vol. 24. P. 3023–3028.
1107. Salamat A., Hector A.L. Kroll P., McMillan P.F. Nitrogen-Rich Transition Metal Nitrides // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. P. 2063–2072.
1108. Niwa K., Suzuki K.S., Muto S., Tatsumi K., Soda K., Kikegawa T., Hasegawa M. Discovery of the Last Remaining Binary Platinum-Group Pernitride RuN_2 // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 13885–13888.
1109. Ram R.S., Bernath P.F. Fourier transform emission spectroscopy of ScN // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96, No. 9. P. 6344–6348.
1110. Ram R.S., Bernath P.F. Fourier Transform Emission Spectroscopy of the $\text{A}^1\Sigma^+ - \text{X}^1\Sigma^+$ System of YN // Journal of Molecular Spectroscopy. 1994. Vol. 165. P. 97–106.
1111. Shim I., Gingerich K. Electronic States and Nature of Bonding in the Molecule YN by All-Electron Ab Initio cascf Calculations // International Journal of Quantum Chemistry. 1993. Vol. 46. P. 145–157.
1112. Kunze K.L., Harrison J.F. Electronic and Geometric Structures of Several States of Diatomic Scandium Nitride // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 3812–3825.
1113. Yu R., Zhang X.F. Family of noble metal nitrides: First principles calculations of the elastic stability // Physical Review B. 2005. Vol. 72. P. 054103–054107.
1114. Jung K.Y., Steimle T.C., Dai D., Balasubramanian K. Experimental determination of dipole moments, hyperfine interactions, and ab initio predictions for PtN // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102, No. 2. P. 643–648.
1115. Habermann C.E., Daane A.H. Vapor Pressures of the Rare-Earth Metals // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41, No. 9. P. 2818–2827.
1116. Wu Z., Zhao E. Structural stability and electronic properties of Co_2N , Rh_2N and Ir_2N // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2008. Vol. 69. P. 2723–2727.

1117. *Mattar S.M., Doleman B.J.* MRSD-CI and LDF studies of the VN $X^3\Delta$ and $D^3\Pi$ states // *Chemical Physics Letters*. 1993. Vol. 216, No. 3, 4, 5, 6. P. 369–372.

1118. *Belonoshko A.B., Burakovsky L., Chen S.P., Johansson B., Mikhaylushkin A.S., Preston D.L., Simak S.I., Swift D.C.* Molybdenum at High Pressure and Temperature: Melting from Another Solid Phase // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. P. 135701.

1119. *Mattar S.M.* Electronic Structures, Spectroscopic Properties, and State Ordering of the Isoelectronic ScO, TiN, and VC Diatomics // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 3171–3175.

1120. *Bauschlicher Jr. C. W.* On the low-lying states of TiN // *Chemical Physics Letters*. 1983. Vol. 100, No. 6. P. 515–519.

1121. *Ram R.S., Bernath P.F.* Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy of the $[6.7]^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ System of HfN // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1997. Vol. 184. P. 401–412.

1122. *Ram R.S., Bernath P.F.* High-resolution Fourier-transform emission spectroscopy of the $A^4\Pi - X^4\Sigma^-$ system of WN // *J. Opt. Soc. Am. B*. 1994. Vol. 11, No. 1. P. 225–227.

1123. *Balfour W.J., Cao J., Qian C.X.W., Rixon S.J.* The Visible Spectrum of Rhenium Mononitride // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1997. Vol. 183. P. 113–118.

1124. *Ram R.S., Bernath P.F., Balfour W.J., Cao J., Qian C.X.W., Rixon S.J.* Laser and Fourier Transform Spectroscopy of the $[23.8]1-X0^+$ System of ReN // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1997. Vol. 168. P. 350–362.

1125. *Olmstead M.M., Ana de Bettencourt-Dias, Duchamp J.C., Stevenson S., Dorn H.C., Balch A.L.* Isolation and Crystallographic Characterization of $\text{ErSc}_2\text{N}@C_{80}$: an Endohedral Fullerene Which Crystallizes with Remarkable Internal Order // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 12220–12226.

1126. *Olmstead M.M., Ana de Bettencourt-Dias, Duchamp J.C., Stevenson S., Marcu D., Dorn H.C., Balch A.L.* Isolierung und strukturelle Charakterisierung des endohedralen Fullerenes $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ // *Angew. Chem.* 2001. Vol. 113, No. 7. P. 1263–1265.

1127. *Stevenson S., Lee H.M., Olmstead M.M., Kozikowski C., Stevenson P., Balch A.L.* Preparation and Crystallographic Characterization of a New Endohedral, $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\cdot 5(\text{o-xylene})$, and Comparison with $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\cdot 5(\text{o-xylene})$ // *Chem. Eur. J.* 2002. Vol. 8, No. 19. P. 4528–4535.

1128. *Balfour W.J., Qian C.X.W., Zhou C.* First observation and electronic spectroscopy of chromium mononitride: The $A^4\Pi_r \leftarrow X^4\Sigma^-$ transition near 745 nm // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, No. 11. P. 4383–4388.

1129. *Zhou C., Balfour W.J., Qian C.X.W.* The interacting $B_4\Sigma^-$ and $d^2\Pi$ states of CrN: A laser induced and dispersed fluorescence study // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, No. 12. P. 4473–4479.

1130. *Stevenson S., Phillips J.P., Reid J.E., Olmstead M.M., Rath S.P., Balch A.L.* Pyramidalization of Gd_3N inside a C_{80} cage. The synthesis and structure of $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ // *Chem. Commun.* 2004. P. 2014–2815.

1131. *Stevenson S., Chancellor C.J., Lee H.M., Olmstead M.M., Balch A.L.* Internal and External Factors in the Structural Organization in Cocrystals of the Mixed-Metal Endohedrals ($\text{GdSc}_2\text{N}@I_h-C_{80}$, $\text{Gd}_2\text{Sc}@I_h-C_{80}$ and $\text{TbSc}_2\text{N}@I_h-C_{80}$) and Nickel(II) Octaethylporphyrin // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 1420–1427.

1132. *Wolf M., Muller K.H., Skourski Y., Eckert D., Georgi P., Krause M., Dunsch L.* Magnetic Moments of the Endohedral Cluster Fullerenes $\text{Ho}_3\text{N}@C_{80}$ and $\text{Tb}_3\text{N}@C_{80}$: The Role of Ligand Fields // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 3306–3309.

1133. *Yang S., Dunsch L.* A Large Family of Dysprosium-based Trimetallic Nitride Endohedral Fullerenes: $\text{Dy}_3\text{N}@C_{2n}$ ($39 \leq n \leq 44$) // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. P. 12320–12328.

1134. Zuo T., Beavers C.M., Duchamp J.C., Campbell A., Dorn H.C., Olmstead M.M., Balch A.L. Isolation and Structural Characterization of Family of Endohedral Fullerenes Including the Large, Chiral Cage Fullerenes $Tb_3N@C_{88}$ and $Tb_3N@C_{86}$ as well as the I_h and D_{5h} Isomers of $Tb_3N@C_{80}$ // J.AM.CHEM.SOC. 2007. Vol. 129. P. 2035–2043.

1135. Dunsch L., Krause M., Noack J., Georgi P. Endohedral nitride cluster fullerenes Formation and spectroscopic analysis of $L_{3-x}M_xN@C_{2n}$ ($0 \leq x \leq 3$; $N = 39,40$) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004. Vol. 65. P. 309–315.

1136. Kordis J., Gingerich K.A. Heats of vaporization and standard heats of formation of rare earth mononitrides // Journal of Nuclear materials. 1977. Vol. 66. P. 197–199.

1137. Patil S.K.R., Mangale N.S., Khare S.V., Marsillac S. Super hard cubic phases of period VI transition metal nitrides: First principles investigation // Thin Solid Films. 2008. Vol. 517. P. 824–827.

1138. Виксман Г.Щ., Гордиенко С.П., Фекочка Б.В. Термодинамические свойства моноснитридов редкоземельных металлов // Деп. в ВМНИТИ за 3312-74. Деп. от 30.12.1974.

1139. Zhao E., Wu Z. Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first principles // Journal of Solid State Chemistry. 2008. Vol. 181. P. 2814–2827.

1140. Hasegawa M., Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d- transition metal nitrides synthesized in supercritical nitrogen fluid under 10 Gpa and 1800 K using diamond anvil cell and YAG laser heating // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 403. P. 131–142.

1141. Krause M., Wong J., Dunsch L. Expanding the World of Endohedral Fullerenes – The $Tm_3N@C_{2n}$ ($39 \leq n \leq 43$) Clusterfullerene Family // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 706–711.

1142. Krause M., Liu X., Wong J., Pichler T., Knupfer M., Dunsch L. The Electronic and Vibrational Structure of Endohedral $Tm_3N@C_{80}$ (I) Fullerene-Proof of an Encaged Tm^{3+} // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. P. 7088–7093.

1143. Ge Z., Duchamp J.C., Cai T., Gibson H.W. Dorn H.C. Purification of Endohedral Trimetallic Nitride Fullerenes in a Single, Facile Step // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, No. 46. P. 16292–16298.

1144. Wolf M., Muller K.-H., Eckert D., Skourski Y., Georgi P., Marczak R., Krause M., Dunsch L. Magnetic moments in $Ho_3N@C_{80}$ and $Tb_3N@C_{80}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. P. 290–293.

1145. Popov A.A., Krause M., Yang S., Wong J., Dunsch L. C_{78} Cage Isomerism Defined by Trimetallic Nitride Cluster Size: A Computational and Vibrational Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. P. 3363–3369.

1146. Lu J., Sabirianov R.F., Mei W.N., Gao Y., Duan C., Zeng X. Structural and Magnetic Properties of $Gd_3N@C_{80}$ // The Journal of Physical Chemistry Letters B. 2006. Vol. 110. P. 23637–23640.

1147. Chen N., Zhang E.-Y., Wang C.-R. C_{80} Encaging Four Different Atoms: The Synthesis, Isolation, and Characterizations of $ScYErN@C_{80}$ // The Journal of Physical Chemistry Letters B. 2006. Vol. 110. P. 13322–13325.

1148. Chen N., Fan L.-Z., Tan K., Wu Y.-Q., Shu C.-Y., Lu X., Wang C.-R. Comparative Spectroscopic and Reactivity Studies of $Sc_{3-x}Y_xN@C_{80}$ ($x = 0-3$) // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 11823–11828.

1149. Yang S., Popov A.A., Dunsch L. Carbon Pyramidalization in Fullerene Cages Induced by the Endohedral Cluster: Non-Scandium Mixed Metal Nitride Clusterfullerenes // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 8196–8200.

1150. Wang S.M., Ge H., Sun S.L., Zhang J.Z., Liu F.M., Wen X.D., Yu X.H., Wang L.P., Zhang Y., Xu H.W. A New Molybdenum Nitride Catalyst with Rhombohedral MoS_2 Structure for Hydrogenation Applications // JACS 2015. Vol. 137. P. 4815–4822.

1151. Macfarlane R.M., Bethune D.S., Stevenson S., Dorn H.C. Fluorescence spectroscopy and emission lifetimes of Er^{3+} in $\text{Er}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x = 1-3$) // Chemical Physics Letters. 2001. Vol. 343. P. 229–234.

1152. Wang X., Zuo T., Olmstead M.M., Duchamp J.C., Glass T.E., Cromer F., Balch A.L., Dom H.C. Preparation and Structure of $\text{CeSc}_2\text{N}@C_{80}$: An Icosahedral Carbon Cage Enclosing an Acentric CeSc_2N Unit with Buried f Electron Spin // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 8884–8889.

1153. Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T. The preparation and identification of some intermetallic compounds of polonium // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, No. 4. P. 434–439.

1154. Vendi A., Etmayer P., Prohaska W. The melting points of some rare-earth metal nitrides as a function of nitrogen pressure // High Temp.-High Pressures. 1977. Vol. 9. P. 313–318.

1155. Peter S.L., Dunn T.M. Rotational analysis of the 7000 Å ($A_3\Phi \rightarrow X_3\Delta$) electronic emission system of diatomic vanadium mononitride (VN) // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, No. 10. P. 5333–5336.

1156. Simard B., Masoni C., Hackett P.A. Spectroscopy and Photophysics of Refractory Molecules at Low Temperature: The $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$ Intercombination System of Vanadium Nitride // Journal Of Molecular Spectroscopy. 1989. Vol. 136. P. 44–55.

1157. Green D.W., Korfmacher W., Gruen D.M. Infrared absorption spectra of isotopic NbN and NbO isolated in an Ar matrix // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58, No. 1. P. 403–404.

1158. Bates J.K., Gruen D.M. The electronic and vibrational absorption spectrum of tantalum nitride (TaN) isolated in an argon matrix // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, No. 9. P. 4418–4429.

1159. Lukashov P., Lambrecht W.R.L. First-principles study of the preference for zinc-blende or rocksalt structures in FeN and CoN // Physical Review B. 2004. Vol. 70. P. 245205–245208.

1160. Matar S.F., Houari A., Belkhir M.A. Ab initio studies of magnetic properties of cobalt and ttracobalt nitride Co_4N // Physical Review B. 2007. Vol. 75. P. 245109–245126.

1161. Schmitz-Dumont O., Kron N. Bei thermischem Abbau von Kobalt(III)-amid entstehende Kobaltnitride // Angew. Chem. 1955. Vol. 67, No. 8. P. 231–232.

1162. Suzuki K., Shinohara T., Wagatsuma F., Kaneko T., Yoshida H., Obi Y., Tomiyoshi S. NMR Spectra of Co and N in CoN // Journal of the Physical Society of Japan. 2003. Vol. 72, No. 5. P. 1175–1177.

1163. Knight L.B., Steadman J. ESR investigation of MoN and Mo atoms in neon, argon, and krypton matrices: Utilization of a hollow cathode ion sputter source for ESR matrix experiments // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, No. 7. P. 3378–3384.

1164. Dunn T.M., Hanson L.K., Rubinson K.A. Rotational analysis of the red electronic emission system of titanium nitride // Canad. J. Phys. 1970. Vol. 48. P. 1657–1663.

1165. Bates J.K., Ranier N.L., Dunn T.M. Rotational analysis of the violet electronic emission spectrum of titanium nitride // Canad. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 915–916.

1166. Bates J.K., Dunn T.M. The electronic (yellow and violet) emission spectra of zirconium nitride // Canad. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 1276–1279.

1167. Bates J.K., Gruen D.M. Absorption spectra of Zr atoms and ZrN isolated in rare gas matrices // High. Temp. Sci. 1978. Vol. 10. P. 27–43.

1168. Horvath-Bordon E., Riedel R., Zerr A., McMillan P.F., Auffermann G., Prots Y., Bronder W., Kniep R., Kroll P. High-pressure chemistry of nitride-based materials // Chem. Soc. Rev. 2006. Vol. 35. P. 987–1014.

1169. Zerr A., Riedel R., Sekine T., Lowther J.E., Ching W.-Y., Tanaka I. Recent Advances in New Hard High-Pressure Nitrides // Adv. Mater. 2006, Vol. 18, No. 18. P. 2933–2948.

1170. Zhang M., Yan H., Wei Q., Wang H. Exploration on pressure-induced phase transition of cerium mononitride from first-principles calculations // Applied Physics Letters 2013. Vol. 102. P. 1905–1906.

1171. Brooks L.S. The Vapor Pressure of Polonium // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, No. 12. P. 3211–3212.

1172. Ackermann R.J., Rauh E.G. The thermodynamic and vaporization of thorium, hafnium, and zirconium // J. Chem. Thermodynamics. 1972. Vol. 4, No. 4. P. 521–532.

1173. Gingerich K. Vaporization of Uranium Mononitride and Heat of Sublimation of Uranium // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, No. 10. P. 4433–4439.

1174. Tagawa H. Phase Relation and Thermodynamic Properties of the Uranium-Nitrogen system // Journal Of Nuclear Materials. Vol. 51, No. 1. P. 78–89.

1175. Wang H.Q., Li Y.W., Xu Y., Cui T., Oganov A.R., Ma Y.M. Ultra-Incompressible Phases of Tungsten Dinitride Predicted from First Principles // Phys. Rev. B.: Condens. Matter 2009. Vol. 79. P. 132109–132113.

1176. Tagawa H. Equilibrium Nitrogen Pressures and Thermodynamic Properties of Uranium Sesquinitride // Journal of Nuclear Materials. Vol. 41, No. 3. P. 313–319.

1177. Wu H.P., Qian Y., Lu R.F., Tan W.S. A Theoretical Study on the Electronic Property of a New Two-Dimensional Material Molybdenum Dinitride // Phys. Lett. A. 2015. Vol. 380. P. 768–772.

1178. Wang Y.C., Yao I.K., Yao J.L., Zhang J.W., Gou H.Y. Does the Real ReN_2 Have the MoS_2 Structure? // PCCP. 2013. Vol. 15. P. 183–187.

1179. Vozzella P.A., DeCrescente M.A. Thermodynamic properties of uranium mononitride. Middletown: Connecticut air. nucl. eng. lab. 1965. P. 18. (Techn. doc. rep. PWAC — 479).

1180. Michael W., Dronskowski R. A New Phase in the Binary Iron Nitrogen System? The Prediction of Iron Pernitride, FeN_2 // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 2598–2603.

1181. Katsura M., Sano T. The Uranium-Nitrogen System // Journal of Science and Technology. 1967. Vol. 4, No. 6. P. 283–288.

1182. Nakajima K., Arai Y., Suzuki Vaporization behavior of neptunium mononitride // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247. P. 33–36.

1183. Lapat P.E., Holden R.B. IMD Special Rept. 1964. No. 13. P. 225.

1184. Ikeda Y., Tamak M., Matsumoto G. Vaporization of Uranium-Carbon-Nitrogen System // Journal of Nuclear Materials. 1976. Vol. 59. P. 103–111.

1185. Spear K.E., Leitmaker J.M. A Consistent Set of Thermodynamic values for Plutonium Mononitride // Journal of The American Ceramic Society — Spear and Leitmaker. 1968. Vol. 51, No. 12. P. 706–709.

1186. Bugl J., Bauer A.A. Давление азота над системой U-N // Metallurgy AIME. 1964. Vol. 10. P. 215.

1187. Alexander C.A., Ogden J.S., Pardue W.M. Atomic Energy Report. BMI-1868. 1969. P. A15–A19.

1188. Zhang L., Deng Ya., Yu J., Zhang M. et al. Synthesis and properties of $\text{Co}_{5,47}\text{N}$ thin films by chemical solution deposition // Mater. Lett. 2018. Vol. 225. P. 145–148.

1189. Pattoret A., Drowart J., Smoes S. Mass Spectrometric Determination of Heat of Sublimation of Uranium // Trans. Faraday Soc. 1969. Vol. 65, No. 1. P. 98–112.

1190. Campbell G.M. Thermodynamic Properties of Plutonium Nitride by Galvanostatic Potential Determination // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. P. 350–355.

1191. Oetting F.L. The chemical Thermodynamic Properties of Plutonium Compounds // Chem. Rev. 1967. Vol. 67, No. 3. P. 261–297.

1192. Benz R., Balog G., Baca B.H. U- UO_2 - UN_2 phase diagram // High Temp. Sci. 1970. Vol. 2, No. 3. P. 221–251.

1193. Popov M. Raman and IR study of high-pressure, atomic phase of nitrogen. *Physic letters A*. 334. 2005. P. 3317–325.
1194. Ogawa T. Thermodynamic properties of (U, Pu)N_{1-x} with a sublattice formalism — Equilibria involving the nonstoichiometric nitrides // *Journal of Nuclear Materials* 1993. Vol. 201. P. 284–292.
1195. Matsui T., Ohse R.W. Thermodynamic properties of uranium nitride, plutonium nitride and uranium-plutonium mixed nitride // *High Temp. High Pressures*. 1987. Vol. 19. P. 1–17.
1196. Bugl J., Bauer A.A. Battelle Memorial Institute Quarterly Progress (USA) // Report. BMI-X-10083. Jan.-Mar. 1964.
1197. Modak P., Verma A.K. First-principles investigation of electronic, vibrational, elastic, and structural properties of ThN and UN up to 100GPa // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 024108–2024113.
1198. Cavett A.D., Bonham R.W. // National Lead Company of Ohio (USA) // Report. NLCO-885. 17. 1963.
1199. Modak P., Verma A.K., Svane A., Christensen N.E., Sharma S.M. Structural, vibrational, elastic and topological properties of PaN under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. Vol. 26. P. 035403–035411.
1200. Suzuki Y., Maeda A., Arai Y., Ohmichi T. Vaporization behavior of uranium-plutonium mixed nitride // *Journal of Nuclear Materials*. 1992. Vol. 188. P. 239–243.
1201. Le Bihan T., Idiri M., Heathman S. New investigation of pressure-induced rhombohedral distortion of uranium nitride // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 358. P. 120–125.
1202. Lee K., Kim S.W., Toda Y., Matsuishi S., Hosono H. Dicalcium nitride as a two-dimensional electrode with an anionic electron layer // *Nature*. 2013. Vol. 494. P. 336–340.
1203. Li P.F., Gao G.Y., Wang Y.C., Ma Y.M. Crystal structures and exotic behavior of magnesium under pressure // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 21745–21749.
1204. Pickard C.J., Needs R.J. High-pressure phases of nitrogen // *Phys. Rev. Lett*. 2009. Vol. 102. P. 125702–125706.
1205. Bradley R.S., Munro D.C., Whitfield M. The reactivity and polymorphism of selected nitrides at high temperatures and high pressures // *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1966. Vol. 28. P. 1803–1812.
1206. Laurent Y., Lang J., Le Bihan M.T. Structure du nitride de calcium α . *Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Crystallogr // Cryst. Chem*. 1968. Vol. 24. P. 494–499.
1207. Wu M., Fehner T.P. Photoelectron spectroscopy of unstable species. The PN molecule // *Chem. Phys. Lett*. 1975. Vol. 36. P. 114–116.
1208. Mikulski C.M., Russo P.J., Saran M.S., Macdiarnid A.G., Garito A.F., Heeger A.J. Synthesis and structure of metallic polymeric sulfur nitride, (SN)_x and its precursor, disulfur dinitride, S₂N₂ // *J. Am. Chem. Soc*. 1975. Vol. 97. P. 6358–6363.
1209. Lauderdale W.J., Stanton J.F., Bartlett R.J. Stability and energetic of metastable molecules: tetraazatetrahedrane (N₄), hexaazabenzene (N₆), and octaazacubane (N₈) // *J. Phys. Chem*. 1992. Vol. 96. P. 1173–1178.
1210. Brüller S., Liang H.-W., Kramm U.I., Krumpfer J.W. *et al* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, No. 47. P. 23799–23808.
1211. Eremets M.I., Popov M.Y., Trojan I.A., Denisov V.N., Boehler R., Hemley R.J. Polymerization of nitrogen in sodium azide // *J. Chem. Phys*. 2004. Vol. 120. P. 10618–10623.
1212. Lixia Q., Yifeng D., Hongliang Sh., Liwei Sh. *et al* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. Vol. 25, No. 4. P. 045801–045805.
1213. Freitas J.A., Culbertson J.C., Mahadic N.A., Sochacki T. *et al*. Growth of high crystalline quality HVPE-GaN crystals with controlled electrical properties // *Cryst. Growth and Des*. 2015. Vol. 15, No. 10. P. 4837–4842.

1214. Qian Z., Wenbo Mi. Spin-polarization inversion at small organic molecule/Fe4N interfaces: A first-principles study // *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 118, No. 11. P. 115301–115305.

1215. Yuping C., Dong Ch., Fan Y., Huming Y. Theoretical studies on tetragonal, monoclinic and orthorhombic distortions of germanium nitride polymorphs // *Chem. J. Chin. Univ.* 2016. Vol. 37, No. 4. P. 674–681.

1216. Shuyin Yu, Bowen H., Xiaojing J., Qingfeng Z. et al. Exploring the Real Ground-State Structures of Molybdenum Dinitride // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, No. 20. P. 11060–11067.

1217. Modak P., Verma Ashok K. Role of 5f electrons in the structural stability of light actinide (Th-U) mononitrides under pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, No. 12. P. 8682–8691.

1218. Xiaofang W., Zhong L., Ren B., Ruilong Y. et al. Study of the Decomposition and Phase Transition of Uranium Nitride UHV Condition via TDS, XRO, SEM, and XPS // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, No. 2. P. 10835–10838.

1219. Oh Ji Seop, Kang Chang-Jong, Kim Yi Ji, SinnSoobin et al. Evidence for anionic excess electrons in a quasi-two-dimensional Ca₂N electride by angle-resolved photoemission spectroscopy // *J. Amer. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, No. 8. P. 2496–2499.

1220. Lingling Z., Shang Xu, Mingchao W., Shangchao L. Probing the Thermodynamic Stability and Phonon Transport in Two-Dimensional Hexagonal Aluminum Nitride Monolayer // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, No. 48. P. 27675–27681.

1221. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Бин С.В. Закономерности формирования наноразмерных пленок меди // *Неорган. матер.* 2016. Т. 52, № 12. С. 1300–1305.

1222. Ameri M., Bennar F., Amel S., Ameri I. et al. Structural elastic, thermodynamic and electronic properties of LuX (X = N, Bi and Sb) compounds: First principles calculations // *Phase Transit.* 2016. Vol. 89, No. 12. P. 1236–1252.

1223. Guger F., Bockstaller P., Gerthsen D., Feldmann C. Liquid-Crystalline Phases with Liquid Ammonia: Synthesis of Porous Si₃N₄, TiN, VN, and H₂-Sorption of Si₃N₄ and Pd@Si₃N₄ // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, No. 21. P. 7816–7824.

1224. Bhattacharyya S., Mukund S., Harrison J.F., Nakhate S.G. The NbN C³Π-X³Δ (1-0) band: Experimental and theoretical study of the spin-orbit intersection between the C³Π and e¹Π states // *Chem. Phys. Lett.* 2016. Vol. 663. P. 133–136.

1225. Liang Sh., Hemberger P., Levalois-Grutzmacher J., Grutzmacher H. et al. Probing Phosphorus Nitride (P≡N) and Other Elusive Species Formed upon Pyrolysis of Dimethyl Phosphoramidate // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23, No. 23. P. 5595–5601.

1226. Niwa K., Terabe T., Kato D., Takayama Sh. et al. Highly Coordinated Iron and Cobalt Nitrides Synthesized at High Pressures and High Temperatures // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, No. 11. P. 6410–6418.

1227. Yu Sh., Huang B., Zeng Q., Oganov A.R. et al. Emergence of Novel Polynitrogen Molecule-like Species, Covalent Chains, and Layers in Magnesium-Nitrogen Mg_xN_y Phases under High Pressure // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, No. 21. P. 11037–11046.

1228. Zhu S., Peng F., Liu H., Majumdar A., Gao T., Yao Y. Stable calcium nitrides at ambient and high pressures // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 7550–7555.

1229. Vajenine G.V., Gizechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M., Simon A. Interplay of metallic and ionic bonding in layered subnitrides AE₂N (AE = Ca, Sr, or Ba) under high pressure // *C.R. Chim.* 2005. Vol. 8. P. 1897–1905.

1230. Hu A., Zhang F. A nitrogen-rich C₃N₁₂ solid transformed from cyanuric triazide under high pressure and temperature // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. Vol. 22. P. 505402–505406.

1231. Zhang X.W., Zunger A., Trimarchi G. Structure prediction and targeted synthesis: A new Na_3N_2 diazenide crystalline structure // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. P. 194504–194507.
1232. Braun C., Börger S.L., Boyko Y.D., Miehe G., Ehrenberg H., Höhn P., Moewes A., Schnick W. Ca_3N_2 and Mg_3N_2 : unpredicted high-pressure behavior of binary nitrides // Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 4307–4315.
1233. Wang X., Wang Y., Miao M., Zhong X.Lv J., Cui T., Li J., Chen L., Pickard C.J., Ma Y. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 109. P. 175502–175505.
1234. Schneider S.B., Frankovsky R., Schnick W. Synthesis of alkaline earth diazenides MAEN_2 (MAE = Ca, Sr, Ba) by controlled thermal decomposition of azides under high pressure // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 2366–2373.
1235. Steele B.A., Stavrou E., Prakapenka V.B., Radousky H., Zaug J., Crowhurst J., Oleynic I.I. Cesium pentazolate: A new nitrogen-rich energetic material // S. C. of C. Matter. 2015. AIP Conf. Proc. 1793. 2017. P. 040016–040021.
1236. Wang X., Li J., Botana J., Zhang M., Zhu H., Chen L., Liu H., Cui T., Miao M. Polymerization of nitrogen in lithium azide // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 164710–164713.
1237. Ramesh B.K., Vaitheeswaran G. Lattice dynamics and electronic structure of energetic solids LiN_3 and NaN_3 : A first principles study // Chem. Phys. Lett. 2013. Vol. 586. P. 44–50.
1238. Raza Z., Errea I., Oganov A.B., Saitla A.M. Novel superconducting skutterudite-type phosphorus nitride at high pressure from first-principles calculations // Sci. Rep. 2013. Vol. 4. P. 5889–5893.
1239. Peng F., Yao Y.S., Liu H.Y., Ma Y.M. Crystalline LiN_5 predicted from first-principles as a possible high-energy material // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6. P. 2363–2366.
1240. Shen Y. Oganov A.R., Qian G., Zhang J., Dong H., Zhu Q., Zhou Z. Novel lithium-nitrogen compounds at ambient and high pressures // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 14204–14207.
1241. Steele B.A., Oleynik I.I. Sodium pentazolate: A nitrogen rich high energy density material // Cem. Phys. Lett. 2016. Vol. 643. P. 21–26.
1242. Wei S., Li D., Liu X., Duan D., Liu B., Cui T. Alkaline-earth metal (Mg) polynitrides at high pressure as possible high-energy materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 9246–9252.
1243. Medvedev S.A., Trojan I.A., Eremets M.I., Palasyuk T., Klapötk T.M., Evers J. Phase stability of lithium azide at pressures up to 60 GPa // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 145404–145407.
1244. Bulgin D.K., Dyke J.M., Morris A. Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectrum of the $\text{PN}(\text{X}^1\Sigma^+)$ Molecule // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1977. Vol. 73. P. 983–990.
1245. Goncharov A.F., Holtgrewe N., Qian G.R., Hu C.H., Oganov A.R., Somayazulu M., Stavrou E., Pickard C.J., Berlie A., Yen F., et al. Backbone N_xH compounds at high pressures // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 142. P. 214308–214312.
1246. Ахмедов В.М., Мельникова Н.Е., Ахмедов И.Д. Синтез, свойства и применение полимерных нитридов углерода // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. № 5. С. 782–807.
1247. Schneider S., Baumann D., Salamat A., Schnick W. Reversible high-pressure phase transition in LaN // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 111. P. 093503–093507.
1248. Wang Y., Ma Y. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 40. P. 040901–040904.
1249. Olijnyk H. High pressure x-ray diffraction studies on solid N_2 up to 43.9 GPa // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93, No. 12. P. 8968–8972.
1250. Wang X., Tian F., Wang L., Cui T., Liu B., Zou G. Structural stability of polymetric nitrogen: A first-principles investigation // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132. P. 024502–024505.

1251. Zhu H., Zhang F., Ji C., Hou D., Wu J., Hannon W., Ma Y. Pressure-induced series of phase transition in sodium azide // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. P. 033511–033514.

1252. Gregoryanz E., Goncharov A., Sanloup C., Somayazulu M., Mao H., Hemley R. High P-T transformations of nitrogen to 170 GPa // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126. P. 184505–184508.

1253. Hou D.B., Zhang F.X., Ji C., Hannon T., Zhu H.Y., Wu J.Z., Ma Y.Z. Series of phase transitions in cesium azide under high pressure studied by in situ X-ray diffraction // *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys.* 2011. Vol. 84. P. 064127–064131.

1254. Yin K.T., Wang Y.C., Liu H.Y., Peng F., Zhang L.J. N₂H: a novel polymeric hydro-nitrogen as a high energy density material // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 4188–4194.

1255. Dong H.F., Oganov A.R., Zhu Q., Qian G.R. The phase diagram and hardness of carbon nitrides // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 9870–9873.

1256. Pu Zhen, Yu Wenje, Roy Souendra K. Li Chaoyang *et al.* Insights into the enhanced Ce≡N triple bond in the HC≡N molecule // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, No. 12. P. 8216–8222.

1257. Hiroshi A. Growth of GaN laers on sapphire y low-temperature-deposited buffer layers and realization of p-type GaN by magnesium doping and electron beam irradiation (Noel lecture) // *Angew. Chem Int. Ed.* 20015. Vol. 54, No. 27. P. 7764–7769.

1258. Aguilera-Granja F., Carrete J., Vega A., Gallego L.J. Structural, magnetic, and vibration properties of stoichiometric clusters of CrN // *Int. J. Quantum Chem.* 2015. Vol. 115, No. 8. P. 523–528.

1259. Кудрякова В.С., Елагин А.А., Шишкин Р.А., Баранов М.В. и др. Условия получения и свойства кубического AlN // 20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26–30 сент., 2016: Тезисы докладов. Т. 2а. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Екатеринбург. 2016. С. 338.

1260. Павловская М.С., Жихарев В.М. Зависимости энергий Гиббса образования нитридов ниобия от состава при 1773–2023 К // 20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26–30 сент., 2016: Тезисы докладов. Т. 3. Химические аспекты альтернативной энергетики. Екатеринбург. 2016. С. 198.

1261. Wang X., Li J., Zhu H., Chen Li, Lin H. Polymerization of nitrogen in cesium azide under modest pressure // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141. P. 044717–044722.

1262. Li D., Wu X., Jiang J., Wang X., Zhang J., Cui Q., Zhu H. Pressure-induced phase transitions in rubidium azide: Studied by in-situ x-ray diffraction // *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 105. P. 071903–071906.

1263. Cao B., Neufeind J.C., Adzic R.R., Khalifan P.G. Molybdenum nitrides as oxygen reduction reaction catalysts: Structural and electrochemical studies // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, No. 5. P. 2128–2136.

1264. Fu J., Skrabalak S.E. Aerosol synthesis of shape-controlled template particles: a route to Ta₃N₅ nanoplates and octahedra as photocatalysts // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, No. 21. P. 8451–8457.

1265. Foley A., Corbett J., Richard A.L., Alan K. *et al.* Structural and magnetic properties of ferrimagnetic ε-phase Mn₃N and antiferromagnetic ζ-phase Mn₁₀N thin films on MgO(001) // *J. Cryst. Growth*. 2016. Vol. 446. P. 60–67.

1266. Owusu-Ansah E., Wang Y.M., Shi Y.J. A theoretical study of the structures and electronic transitions of small silicon nitride clusters (Si_nN_m, n + m ≤ 4) // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. Vol. 330. P. 200–210.

1267. Palade P., Plapcianu C., Mercioniu I., Comanescu C. *et al.* Structural, Magnetic, and Mössbauer Investigation of Ordered Iron Nitride with Martensitic Structure Obtained from Amorphous Hematite Synthesized via the Microwave Route // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2017. Vol. 56, No. 11. P. 2958–2966.

1268. *Alvares B.A., Barragan A., Ilawe N.V., Zhong L., Wong B.M. et al.* A Non-Thermal Plasma Route to Plasmonic TiN Nanoparticles // *J.Phys. Chem C.* 2017. Vol. 121, No. 4. P. 2316–2322.

1269. *Zhang J., Oganov A.R., Li X., Niu H.* Pressure-stabilized hafnium nitrides and their properties // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 95, No. 2. P. 020103–020108.

1270. *Sun W., Holder A., Orvananos B., Arca E. et al.* Thermodynamic Routes to Novel Metastable Nitrogen-Rich Nitrides // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, No. 16. P. 6936–6946.

1271. *Zieschang A.-M., Bocarsly J.D., Durrschnabel M., Kleebe H.-J. et al.* Low-Temperature Synthesis and Magnetostructural Transition in Antiferromagnetic, Refractory Nanoparticles: Chromium Nitride, CrN // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30, No. 5. P. 1610–1616.

1272. *Yoshida T., Imanishi M., Kitamura T., Otaca K. et al.* Development of GaN substrate with a large diameter and small orientation deviation: Докл. [9 International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN), Orlando, Fla, 2–7 Oct., 2016] // *Phys. status solidi. B.* 2017. Vol. 254, No. 8. P. 1600671/1–1600671/4.

1273. *Aarabi M., Mahdavi Z., Noorizaden S.* Absorption of H₂ on Ga₂₄N₂₄ cluster; A density function theory investigation // *Vacuum.* 2017. Vol. 143. P. 209–216.

1274. *Li Q., Sha L., Zhu C., Yao Y.* New multifunctional tungsten nitride with energetic N6 and extreme hardness predicted from first principles // *Europhys. Lett.* 2017. Vol. 118, No. 3–4. P. 46001/1–46001/5.

1275. *Sabenya G., Lazaro L., Gamba I., Martin-Diaconescu V. et al.* Generation, Spectroscopic, and Chemical Characterization of an Octahedral Iron(V)-Nitrido Species with a Neutral Ligand Platform // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, No. 27. P. 9168–9177.

1276. *Ghasemzaden M.A., Molaei B., Abdollari-Basir M.H., Zomani F.* Preparation and catalytic study a novel amino-functionalized silica-coated nanocomposite for the synthesis of some indazoles // *Acta chim. Sloven.* 2017. Vol. 64, No. 1. P. 73–82.

1277. *Самохин А.В., Курпичев Д.Е., Алексеев Н.В., Синайский М.А. и др.* Синтез нанопорошков нитрида и карбонитрида титана в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением // *Химия высок. энергий.* 2016. Т. 52, № 6. С. 491–497.

1278. *Rai D.R., Solanki C., Kavaipatti B.R.* Growth of silicon nitride by nitridation of amorphous silicon at low temperature in hot-wire CVD // *Sci. Semicond. Process.* 2017. Vol. 67. P. 46–54.

1279. *Шановалов В.И., Усеинов А.С., Кравчук К.С., Гладких Е.В. и др.* Кристаллическая структура и механические свойства пленок нитрида титана, синтезированных методом магнетронного распыления с горячим мишенью // *Физ. и химия стекла.* 2017. Т. 43. С. 539–542.

1280. *Mishra P.P., Panda R.N.* Novel synthesis, characterization and magnetic properties of nano-structured γ -Co_{0.25}Mo_{1.75}N nitrides // *Mater. Res. Bull.* 2017. Vol. 86. P. 241–247.

1281. *Пешикчев И.В., Шульц О.В., Макеева И.Р., Бочкарева А.А.* Термодинамическая модель карботермического синтеза (U,PU)N // 7 Международный симпозиум «Химия и химическое образование», Владивосток, 17–20 окт., 2017: Сборник научных трудов. Владивосток. 2017. С. 89–90.

1282. *Zhang J., Qi J., Ma Y., Hu T. et al.* Correlation between the structural change and the electrical transport properties of indium nitride under high pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, No. 39. P. 26758–26764.

1283. *Zhao N., Wang W., Lei X., Ye Z. et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of Fe₃N nanoparticles // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. Vol. 28, No. 20. P. 15701–15707.

1284. *Gao B., Xiao H., Su J., Zhang X. et al.* Synthesis of mesoporous niobium nitride nanobelt arrays and their capacitive properties // *Appl. Surface Sci.* 2016. Vol. 383. P. 57–63.

1285. *Olmstead M.M., Zuo T., Dorn H.C., Li T. et al.* Metal ion size and the pyramidalization of trimetallic nitride units inside a fullerene cage: Comparisons of the crystal structures of $M_3N@Ih-C_{80}$ ($M = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, \text{ and } Sc$) and some mixed metal counterparts // *Inorg. chim. acta*. 2017. Vol. 468. P. 21–326.

1286. *Ji C., Zheng R., Hou D., Zhu H., Wu J., Chyu M.-C., Ma Y.* Pressure-induced phase transition in potassium azide up to 55 GPa // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 111. P. 112613–112616.

1287. *Goncharov A.F., Sanloup C., Goldman N., Crowhurst J.C., Bastea S., Howard W.M., Fried L.E., Guignot N., Mezouar M.* Dissociative melting of ice VII at high pressure // *J. Chem. Phys.* Vol. 111. P. 124514–124518.

1288. *Yan H., Dou Ch., Zhang M., Wang H.* Hexagonal high-pressure phase of tantalum mononitride predicted from first principles // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. P. 083502–083509.

1289. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Есаулов М.Н., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А.* Состав пара над нитридами химических элементов в вакууме (обзор) // *Материалы XXIII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника»*. М.: НОБЕЛЛА. 2016. С. 20–23.

1290. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Есаулов М.Н.* Состав пара над карбидами, нитридами и оксидами химических элементов в вакууме (обзор) // *Материалы XXIV научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника»*. М.: НОБЕЛЛА. 2017. С. 70–80.

1291. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Есаулов М.Н., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Овчинникова О.А., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н., Смирнова В.Б., Фомина А.А.* Энтальпии атомизации и образования газообразных нитридов (обзор) // *Материалы XXV научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника»*. М.: НОБЕЛЛА. 2018. С. 10–13.

1292. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Овчинникова О.А.* Состав пара над карбидами, нитридами и оксидами химических элементов // *Физика и химия обработки материалов*. 2018. № 3. С. 79–88.

1293. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н.* Термодинамика процессов испарения нитридов химических элементов // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. (в печати).

1294. *Казенас Е.К., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н., Андреева Н.А., Смирнова В.Б., Фомина А.А.* Сравнительные характеристики процессов испарения и диссоциации карбидов, нитридов, оксидов // М.: ИМЕТ РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. М.: Интернет-контакт Наука. 2018. С. 149–164.

1295. *Takagi K., Akada M., Ozaki K., Kobayashi N., Ogawa T., Ogata Y., Takahashi M.* High-pressure sintering behavior of $\alpha'' - Fe_{16}N_2$ nanopowder // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. P. 103905–103910.

1296. *Prieto P., de la Figuera J., Sanz J.M., Marco J.F.* Effects of low energy ion bombardment on the formation of cubic iron mononitride thin films // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 539. P. 35–40.

1297. *Jouanny I., Weisbecker P., Demange V., Grafoute M., Pena O., Bauer-Grosse E.* Structural characterization of sputtered single-phase γ''' iron nitride coatings // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 1883–1891.

1298. *Jach K.H.*, The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides // *Acta Crystallogr.* 1952. Vol. 5. P. 404–411.

1299. *Suzuki K., Monta H., Kaneko T., Yoshida H., Fujimori H.* Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN // *J. Alloys Compd.* 1993. Vol. 201. P. 11–16.

1300. Hara T., Nishiyama M., Sato M., Izumi N., Nasu S. Preparation of Single-phase Film of NaCl-type Fe-N and Mossbauer Spectroscopic Clarification of Its Paramagnetism // *Nippon Kinzoku Gakkaishi*. 2002. Vol. 66. P. 929–934.
1301. Houari A., Matar S.F., Belkhir M.A., Nakhl M. Structural stability and magnetism of FeN from first principles // *Phys. Rev. B.: Condens. Matter Mater. Phys.* 2007. Vol. 75. P. 064420–064426.
1302. Houari A., Matar S.F., Belkhir M.A. Ab initio investigation of the electronic structure and the magnetic trends within equiatomic FeN // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 312. P. 298–304.
1303. Choi J., Gillan E.G. Solvothermal Metal Azide Decomposition Routes to Nanocrystalline Metastable Nickel, Iron, and Manganese Nitrides // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. P. 4470–4477.
1304. Navio C., Alvarez J., Capitan M.J., Yndurain F., Miranda R. Nonmagnetic γ '-FeN thin films epitaxially grown on Cu(001): Electronic structure and thermal stability // *Phys. Rev. B.: Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. Vol. 78. P. 155417–155423.
1305. Chen J.S., Yu C., Lu H // Phase stability, magnetism, elastic properties and hardness of binary iron nitrides from first principles // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 625. P. 224–230.
1306. Zhao Z., Bao K., Duan D., Tian F., Liu B., Cui T. Effects of magnetic ordering and electron correlations on the stability of FeN // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 31270–31274.
1307. Miao M.S., Lukashev P., Herwadkar A., Lambrecht W.R.L. Crystal structure, electronic structure and magnetism of transition metal nitrides // *Phys. Status Solidi C*. 2005. Vol. 2. P. 2516–1519.
1308. Matsuoka M., Ono K., Inukai T. Magnetic properties of cobalt nitride thin films // *Appl. Lett.* 1986. Vol. 49. P. 977–979.
1309. Fang J.S., Yang L.C., Hsu C.S., Chen G.S., Lin Y.W., Chen G.S. Phase transition behavior of reactive sputtering deposited Co-N thin film using transmission electron microscopy // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2004. Vol. 22. P. 698–704.
1310. Wang H.-B., Xue D.S. Electronic Structures and Magnetic Properties of CoN, NiN and CuN // *Chin. Phys. Lett.* 2004. Vol. 21. P. 1612–1615.
1311. Wang X., Jia H., Zheng W.T., Chen Y., Feng S. Structural and magnetic properties of Co-N thin films synthesized by direct current magnetron sputtering // *Thin Solid Films* 2009. Vol. 517. P. 4419–4424.
1312. Liu X., Lu H., He M., Jin K., Yang G., Ni H., Zhao K. The preparation and antiferromagnetic properties of epitaxial rocksalt-type CoN films // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 582. P. 75–78.
1313. Hasegawa M., Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800K using diamond anvil cell and YAG laser heating // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 403. P. 131–142.
1314. Lei L., Yin W., Jiang X., Lin S., He D. Synthetic Route to Metal Nitrides: High-Pressure Solid-State Metathesis Reaction // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 13356–13362.
1315. Eck B., Dronskowski R., Takahashi M., Kikkawa S. Theoretical calculation on structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 1527–1537.
1316. Liu Z.T.Y., Zhou X., Khare S.V., Gall D. Structural, mechanical and electronic properties of 3d transition metal nitrides in cubic zincblende, rocksalt and cesium chloride structures: a first-principles investigation // *J. Phys.: Condens. matter* 2014. Vol. 26. P. 025404–025414.

1317. Niwa K., Dzivenko S., Suzuki K., Riedel R., Troyan I., Ereimets M., Hasegawa M. High Pressure Synthesis of Marcasite-Type Rhodium Pernitride // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 697–699.

1318. Kawamura F., Yusa H., Taniguchi T. Synthesis of rhenium nitride crystals with Mo S2 structure // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 251910–251913.

1319. Seiver R.L., Eick H.A. Vapor Pressure Measurements in the Samarium Dicarbide-Carbon and Thulium Dicarbide-Carbon Systems // *High Temperature Science.* 1971. Vol. 3, No. 4. P. 292–299.

1320. Spedding F.N., Daane A.H. Production of Rare Earth Metals In Quantity Allows Testing of Physical Properties // *J. Metals.* 1954. Vol. 6, No. 5. P. 504–510.

1321. Trulson O.C., Hudson D.E., Spedding F.H. Cohesive Energies of Europium, Gadolinium, Holmium and Erbium // *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 35, No. 3. P. 1018–1026.

1322. Spedding F.H., Hanak J.J., Daane A.H. The Preparation and properties of Europium // *Transactions Metallurg. Soc. AIME.* 1958. Vol. 212, No. 3. P. 379–383.

1323. Savage W.R., Hudson D.F., Spedding F.H. Mass Spectrometric Study of Heats of Sublimation of Dysprosium, Samarium, Thulium, and Ytterbium // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 30, No. 1. P. 221–227.

1324. Spedding F.H., Barton R.J., Daane A.H. The Vapor pressure of Thulium Metal // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. P. 5160–5163.

1325. Balducci G., Capable A., De Maria G., Guido M. Thermodynamics of rare-earth-carbon systems. II Holmium-carbon and dysprosium-carbon systems // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, No. 7. P. 2871–2876.

1326. Witteman W.G., Giorgi A.L., Vier D.T. The preparation and identification of some intermetallic compounds of polonium // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 64. P. 434–439.

1327. Brooks L.S. The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74, No. 1. P. 227–228.

1328. Chang J., Zhao G.-P., Zhou X.-L., Liu K., Lu L.-Y. Structure and mechanical properties of tantalum mononitride under high pressure: A first-principles study // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112. P. 083519–083527.

1329. Liu K., Wang S.-P., Zhou X.-L., Chang J. Theoretical calculations for structural, elastic, and thermodynamic properties of c-W₃N₄ under high pressure // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114. P. 063512–063519.

1330. Dong B., Zhou X.-L., Liu K., Chang J. Theoretical calculations for structural, elastic, and thermodynamic properties of RuN₂ under high pressure // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116. P. 053511–053518.

1331. Xiong J., Cai W., Shi W., Zhang X. et al. Salt-templated synthesis of defect-rich MoN nanosheets for boosted hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5, No. 46. P. 24193–24198.

1332. Kepp Kasper P. Trends in Strong Chemical Bonding in C₂, CN, CN⁻, CO, N₂, NO, NO⁺, and O₂ // *J. Phys. Chem. A.* 2017. Vol. 121, No. 47. P. 9092–9098.

1333. Загоржевский В.В. Влияние примеси кислорода и температуры синтеза на фазовый состав продуктов при получении Si₃N₄ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорган. матер.* 2018. Т. 54, № 4. С. 370–374.

1334. Li C.-G., Zhou J.-C., Hu Y.-F., Ren B.-Z. et al // Computational Studies on the Sc_nN_m (n + m = 10) Clusters: Structure, Electronic and Vibrational Properties // *J. Cluster Sci.* 2018. Vol. 29, No. 3. P. 459–468.

1335. Jia C.-S., Wang C.-W., Zhang L.-H., Peng X.-L. et al. Enthalpy of gaseous phosphorus dimer // *Chem. Eng. Sci.* 2018. Vol. 183. P. 26–29.

1336. Cardenas-Lizana F., Lamey D., Kiwi-Minsker L., Keane M.A. Molybdenum nitrides: a study of synthesis variables and catalytic performance in acetylene hydrogenation // *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53, No. 9. P. 6707–6718.

1337. Venugopal V., Kulkarni S.G., Subbanna C.G., Sood D.D. Vapour pressures of uranium and uranium nitride over UN(s) // Journal of Nuclear Materials 1992. Vol. 186. P. 259–268.
1338. Rogozkin B.D., Stepenova N.M., Bergman G.A., Proshkin A.A. Thermochemical Stability, Radiation Testing, Fabrication, and Reprocessing of Mononitride Fuel // Atomic Energy. 2003. Vol. 95, No. 6. P. 839–844.
1339. Uno M., Nishi T., Takano M. Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Nitrides // Comprehensive Nuclear materials 2012. Vol. 2. P. 81–85.
1340. Hayes S.L., Thomas J.K., Peddicord K.L. Material Property Correlations for Uranium Mononitride IV. Thermodynamic properties // Journal of Nuclear Materials 1990. Vol. 171. P. 300–318.
1341. Baranov V.G., Tenishev A.V., Kuzmin R.S., Pokrovskiy S.A., Mikhalechik V.V., Astafyev V.A., Taubin M.L., Solntseva E.S. Thermal stability investigation technique for uranium nitride // Annals of Nuclear Energy. 2016. Vol. 87. P. 784–792.
1342. Lunev A.V., Mikhalechik V.V., Tenishev A.V., Baranov V.G. Kinetic and microstructural studies of thermal decomposition in uranium mononitride compact subjected to heating in high-purity helium // Journal of Nuclear Materials. 2016. Vol. 475. P. 266–273.
1343. Zhang Z., Liu Z., Fang H. Influences of growth parameters on the reaction pathway during GaN synthesis // J. Cryst. Growth. 2018. Vol. 482. P. 44–55.
1344. Haberkorn N., Bengio S., Troiani H., Suarez S. et al // Thin Solid Films. 2018. Vol. 660. P. 242–246.
1345. Ramezani A.H., Hoseinzadeh S., Bahari A. The Effects of nitrogen on Structure, Morphology and Electrical Resistance of Tantalum by Ion Implantation Method // J. Inorg. and Organometal. Polym. and Mater. 2018. Vol. 28, No. 3. P. 847–853.
1346. Sun G.-D., Zhang G.-H., Chou K.-C. Synthesis of molybdenum nitrides nanosheets by nitriding 2H-MoS₂ with ammonia // J. Amer. Ceram. Soc. 2018. Vol. 101, No. 7. P. 2796–2808.
1347. Niwa K., Ogasawara H., Hasegawa M. Pyrite form of group-14 element pernitrides synthesized at high pressure and high temperature // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, No. 30. P. 9750–9754.
1348. Nowakowska-Langier K., Chodun R., Minikayev R., Okrasa S. et al. Copper nitride layers synthesized by pulsed magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2018. Vol. 645. P. 32–37.
1349. Buss J.A., Cheng C., Agapie T. A low-valent molybdenum nitride complex: reduction promotes carbonylation chemistry // Angew. Chem. Int. Ed 2018. Vol. 57, No. 31. P. 9670–9674.
1350. Ma D., Zhang J., Li X., He C. et al. C₃N monolayers as promising candidates for NO₂ sensors // Sens. and Actuators. B. 2018. Vol. 266. P. 664–673.
1351. Alexander C.A., Ogden J.S., Pardue W.M. Thermophysical properties of (UPu N // In Plutonium 1970 and Other Actinides PT. 1: 1970. Vol. 17. P. 95–103.
1352. Zhang Y., Wu W., Wang Y., Yang S., Shengyuan A. et al. Pressure-Stabilized Semiconducting Electrides in Alkaline-Earth-Metal Subnitrides // J. Amer. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, No. 39. P. 13798–13803.
1353. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Огарков А.И., Шевцов С.В. и др. Структура керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации гафниевого фольги // Неорган. Матер. 2017. Т. 53, № 4. С. 422–426.
1354. Zhang J., Ma Y., Sun M., Yin G. et al. Structural and electrical properties of InN hollow nanotubes under high pressure // Mater. Lett. 2018. Vol. 213. P. 306–310.
1355. She Y.-C., Wei Z., Luo K.-W., Li Y. et al. Electronic and magnetic properties of semihydrogenated, fully hydrogenated monolayer and bilayer MoN₂ sheets // Chin. Phys. B. 2018. Vol. 27, No. 6. P. 060306/1–060306/5.

1356. Egeberg A., Warmuth L., Riegsinger S., Gerthsen D. et al. Pyridine-based low-temperature synthesis of CoN, Ni₃N and Cu₃N nanoparticles // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, No. 71. P. 9957–9960.

1357. Song M., Xiang M., Yang Y., Zhu Q. et al. Synthesis of stoichiometric TiN from TiH₂ powder and its nitridation mechanism // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, No. 14. P. 16947–16952.

1358. Srivastawa A.K. Reduction of nitrogen oxides (NO_x) by superalkalis // Chem. Phys. Lett. 2018. Vol. 695. P. 205–210.

1359. Laniel D., Weck G., Loubeyre P. Direct Reaction of Nitrogen and Lithium up to 75 GPa: Synthesis of the Li₃N, LiN, LiN₂, and LiN₅ // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, No. 17. P. 10685–10693.

1360. Ma S., Peng F., Zhu S., Li S. et al. Novel Phase AlN₄ as a Possible Superhard Material // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, No. 39. P. 22660–22666.

1361. Wei Y., Ma Y., Wei W., Li M. et al. Promising Photocatalysts for Water Splitting in BeN₂ and MgN₂ Monolayers // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, No. 15. P. 8102–8108.

1362. Jin H., Zhang H., Chen J., Mao S. et al. A general synthetic approach for hexagonal phase tungsten nitride composites and their application in the hydrogen evolution // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6, No. 23. P. 10967–10975.

1363. Шевцов С.В., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Образование монокристаллов на свободной поверхности керамики в процессе высокотемпературного синтеза нитридов титана и циркония // 4 Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 27–30 нояб. 2018: Сборник материалов. Т. 2. Секц. 3 «Биоматериалы и биотехнологии». Секц. 4 «Функциональные материалы». М. 2018. С. 753–754.

1364. Li Y., Guo Y., Chen W., Jiao Z. et al. Reversible hydrogen storage behaviors of Ti₂N MXenes predicted by first-principles calculations // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54, No. 1. P. 493–505.

1365. Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A., Gorb L., Leszczynski J. et al. Stability of SiC and SiN interfaces in titanium carbide and nitride based heterostructures // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125, No. 7. P. 075303–075306.

1366. Alexander C.A., Clark R.B., Kruger O.L., Robins J.L. Plutonium and Other Actinide // 1975. North-Holland: Amsterdam. 1976. P. 277.

1367. Sheth A., Leibowitz L. ANL-AFP-2 Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division: Argonne // WI. 1975.

1368. Ogawa T., Shirasu Y., Minato K., Serizawa H. Thermodynamics of carbothermic synthesis of actinide mononitrides // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247. P. 151–157.

1369. Самохин А.В., Курпичев Д.Е., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Цветков Ю.В. Синтез нанопорошков нитрида и карбонитрида титана в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением // Химия Высоких Энергий. 2016. Т. 50, № 6. С. 491–497.

1370. Minato K., Akabori M., Takano M., Arai Y., Nakajima K., Itoh A., Ogawa T. Fabrication of nitride fuels for transmutation of minor actinides // Journal of Nuclear Materials. 2003. Vol. 320. P. 18–24.

1371. Takano M., Akabori M., Arai Y., Minato K. Lattice thermal expansions of NpN, PuN and AmN // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 376. P. 114–118.

1372. Penotti F.E., Cooper D.L., Karadakov P.B. Is the S₂N₂ ring a singlet diradical? Critical analysis of alternative valence bond descriptions // Int. J. WILEY Quantum Chemistry. 2019. Vol. 119, No. 7. P. 25845–25855.

1373. Li Sh., Cheng W., Yan L., Xu C. et al. Synthesis and formation mechanism of pyramidal Cu₃N microcrystal in supercritical fluids // Inorg and Nano-Metal. Chem. 2019. Vol. 49, No. 2. P. 51–55.

1374. Benz R., Hoffman C.G., Rupert G.N. Some Phase Equilibria in the Thorium-Nitrogen System // J. Amer. Chem. Soc. Physical and Inorganic Chemistry 1967. Vol. 89, No. 2. P. 191–197.
1375. Benz R. Th_3N_4 crystal structure and comparison with of $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ // Acta Cyst. 1966. Vol. 21. P. 838–840.
1376. Uno M., Katsura M., Miyake M. Preparation of Thorium Nitrides and Their Oxidation Behaviour // Journal of the Less-Common Metals. 1986. Vol. 121. P. 615–619.
1377. Uno M., Katsura M., Miyake M. Preparation of ThN Thermal Decomposition of Th_3N_4 // Inorg. Chem. acta. 1987. Vol. 140. P. 123–126.
1378. Le Anh T., Nakhate Sanjay G., Nguyen Duc-Trung, Steimle Timothy C. et al. Characterization of gas-phase thorium nitride // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150, No. 14. P. 144304.
1379. Laniel D., Weck G., Loubeyre P. Direct reaction of nitrogen and lithium up to 75 GPa: synthesis of the Li_3N , LiN , LiN_2 , and LiN_5 compounds // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, No. 17. P. 10685–10693.
1380. Jin H., Zhang H., Chen J., Mao Sh. et al. A general synthetic approach for hexagonal phase tungster nitride composites and their application in the hydrogen evolution reaction // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6, No. 23. P. 10967–10975.
1381. Alexander C.A., Ogden J.S. et al. Trans. Am. Nucl. Soc. 1969. Vol. 12. P. 581.
1382. Ackermann J., Rauh E.G. The thermodynamics of vaporization of neptunium and plutonium // J. Chem. Thermodynamics 1975. Vol. 7. P. 211–218.
1383. Nakajima K., Arai Y., Suzuki Y. Vaporization behavior of NpN coloaded with PuN // Journal of Nuclear Materials 1999. Vol. 275. P. 332–335.
1384. Suzuki Y., Arai Y. Thermophysical and thermodynamic properties of actinide mononitrides and their solid solutions // Journal of Alloys and Compounds 1998. Vol. 271–273. P. 577–582.
1385. Eick H.A., Mulford R.N.R. Vapor Pressure of Neptunium // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. P. 1475–1478.
1386. Hayes S.L., Thomas J.K., Peddicord K.L. Material Property Correlations for Uranium Mononitride I. Physical properties // Journal of Nuclear Materials 1990. Vol. 171. P. 262–270.
1387. Itoh A., Akabori M., Takano M., Ogawa T., Numata M., Itonaga F. Fabrication of Americium-based Nitrides by Carbothermic Reduction Method // Journal of Nuclear and Technology. 2002. Supplement. Vol. 3. P. 737–740.
1388. Alexander C.A., Ogden J.S., Rausch M.P. // Battelle Memorial Institute. Report BMI-X-659. 1975.
1389. Хромов Ю.Ф., Лютиков Р.А. Некоторые термодинамические характеристики нитрида урана UN // Атомная энергия. 1980. Т. 49, № 1. С. 25–28.
1390. Chevalier P.-Y., Fischer E., Cheynet B. Thermodynamic modelling of the N-U system // Journal of Nuclear Materials. 2000. Vol. 280. P. 136–150.
1391. Muromura T., Tagawa H. Letter to the Editor Lattice Parameter of Uranium Mononitride // Journal of Nuclear Materials. 1979. Vol. 79. P. 264–266.
1392. Kleykamp H. Selection of materials as diluents for burning of plutonium fuels in nuclear reactors // Journal of Nuclear Materials. 1999. Vol. 275. P. 1–11.
1393. Joseph M., Sivakumar N., Manoravi P. Studies on equation of state of high temperature nuclear materials // Annals of Nuclear Energy. 2004. Vol. 31. P. 1163–1175.
1394. Хромов Ю.Ф., Тимошенко И.Б., Алексеева И.С., Жмуров С.А. Использование метода Кнудсена для изучения равновесного давления газовых компонент в тугоплавких соединениях // Заводская лаборатория. 1978. Т. 44, № 3. С. 296–299.
1395. Oetting F.L., Rand M.H., Ackermann R.J. The Chemical Thermodynamics Elements and Compounds Pt. 1: The Actinide Elements, International Atomic Energy Agency. Vienna. 1976.

1396. *Potter P.E.* Some Equilibria in the Uranium-Plutonium-Nitrogen Ternary System. An Assessment // *Journal of Nuclear Materials*. 1973. Vol. 47. P. 7–16.
1397. *Williams J., Sambell R.A.* The Uranium Monocarbide-Uranium Mononitride System // *Journal of the Less-Common Metals*. 1959. Vol. 1. P. 217–226.
1398. *Katsura M., Naoumidis A., Nickel H.* Consideration on the Ideality of UC-UN Solid Solutions // *Journal of Nuclear Materials*. 1970. Vol. 36. P. 169–179.
1399. *Bradbury M.H., Matzke Hj.* Self-Diffusion of Plutonium in High Burn-Up Simulated (U,Pu) (C,N) and (U,Pu)N // *Journal of Nuclear Materials*. 1980. Vol. 91. P. 13–22.
1400. *Sood D.D., Agarwal R., Venugopal V.* Phase diagram calculations of the U-Pu-N system with carbon and oxygen impurities // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247. P. 293–300.
1401. *Aldred A.T., Dunlap B.D., Harvey A.R., Lam D.J., Lander G.H., Mueller M.H.* Magnetic properties of the neptunium mononitrides // *Physical Review B*. 1974. Vol. 9, No. 9. P. 3766–3771.
1402. *Benedict U., Dufour C., Scholten O.* Lattice Parameter Variation of PuC, PuN, and Pu(C,N) Between 50 and 300 K // *Journal of Nuclear Materials*. 1978. Vol. 73. P. 208–212.
1403. *Ackermann R.J., Rauh E.G.* The Vapor Pressure of Liquid Uranium; Effects Dissolved Tantalum, Phosphorus, Sulfur, Carbon, and Oxygen // *J. Phys.Chem.* 1969. Vol. 73. P. 769–778.
1404. *Green D.W., Reedy G.T.* Infrared spectra of matrix-isolated plutonium nitrides // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 69, No. 2. P. 552–555.
1405. *Campbell G.M., Leary J.A.* Thermodynamic Properties of Plutonium Mononitride from Electromotive Force Measurements // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70. P. 2703–2707.
1406. *Jolkkonen M., Streit M., Wallenius J.* Thermo-chemical Modelling of Uranium-free Nitride Fuels // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2004. Vol. 41, No. 4. P. 457–465.
1407. *Arai Y., Nakajima K.* Preparation and characterization of PuN and TiN // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 281. P. 244–247.
1408. *Thetford R., Mignanelli M.* The chemistry and physics of modelling nitride fuels for transmutation // *Journal of Nuclear Materials*. 2003. Vol. 320. P. 44–53.
1409. *Ciriello A., Rondinella V.V., Staicu D., Somers J., Benes O., Jardin R., Bouexiere D., Wastin F., Colineau E.* Thermophysical characterization of ZrN and (Zr,Pu)₂N // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 473. P. 265–271.
1410. *Walker C.T.* Investigation of Irradiated Uranium-Plutonium Carbonitride Fuel by Microprobe Analysis // *Nuclear Technology*. 1978. Vol. 39. P. 289–296.
1411. *Liu H., Deng Ch., Wang X., Yu Ch. et al.* Low-temperature synthesis and properties of VN nanopowder via a combined molten salt nitridation and magnesium thermal reduction // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, No. 13. P. 16638–16644.
1412. *Wei Yi., Ma Ya., Wei W., Li M. et al.* Promising photocatalysts for water splitting in BeN₂ and MgN₂ monolayers // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, No. 15. P. 8102–8108.
1413. *Braverman B.Sh., Avramchik A.N., Maksimov Yu.M., Shulpekov A.M.* Obtaining of vanadium nitrides during the combustion of vanadium oxide with calcium and calcium nitride in nitrogen // 6 International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018). Abstracts. Tomsk. 2018. P. 578.
1414. *Steele Brad A., Oleynic Ivan I.* Novel potassium polynitrides at high pressures // *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 121, No. 46. P. 8955–8961.
1415. *Tao Zh., Fang H., Chen L., Chen J. et al.* Single phase c-oriented ε-Fe_{2,3}N film on Al₂O₃ grown by magnetron sputtering // *J. Cryst. Growth*. 2019. Vol. 506. P. 160–164.

1416. Ding L.-P., Shao P., Zhang F.-H., Lu Ch. et al. Prediction of molybdenum nitride from first-principle calculations: crystal structures, electronic properties, and hardness // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, No. 36. P. 21039–21046.

1417. Гужев В.В., Семенов С.С., Циркунов П.Т., Фатеев Г.А. Синтез редких металлов в неравновесной плазме // Школа-конференция молодых атомщиков Сибири. Сборник тезисов докладов. Северск. 2016. С. 22.

1418. Sarwan M., Singh S. Phase transition and ductile behavior of Ir Os_{1-x}N alloys from theoretical point of view // *Chem. Phys. Lett.* 2018. Vol. 699. P. 64–72.

1419. Xie Zh., Wang Y. Facile synthesis of MOF-Derived Co@CoN_x/bamboo-like carbon tubes for efficient electrocatalytic water oxidation // *Electrochim. acta*. 2019. Vol. 296. P. 372–378.

1420. Швецов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Чернявский А.С. и др. Синтез двух- и трехслойных композитных гетероструктур на основе нитрида циркония. Условия формирования однофазной нитридной структуры заданной формы // 3 Междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Сборник материалов. М. 2017. С. 475–476.

1421. Ramesh C., Tyagi P., Abhiram G., Gupta G. et al. Role of growth temperature on formation of single crystalline GaN nanorods on flexible titanium foil by laser molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*. 2019. Vol. 509. P. 23–28.

1422. Ibrahim Khalil, Rahman M Mahbubur, Taha Hatem, Hasan Syed Mahedi et al. A first-principles study of the electronic, structural, and optical properties of CrN and Mo:CrN clusters // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, No. 14. P. 17094–17102.

1423. Кондратьева Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-AlN, Si₃N₄-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN с применением азиды натрия и галоидных солей // Автореф. дис. на соиск. уч. степ. докт. тех. наук. Самар. гос. техн. ун-т. Самара. 2018. 40 с.

Contents

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 13 |
| Chapter 1. Methods of the investigation of the thermodynamics vaporization and the dissociation of the nitrides of chemical elements | 14 |
| Theoretical foundations of the methods..... | 14 |
| Chapter 2. Vapor pressure and composition over alkaline metals nitrides | 22 |
| System lithium-nitrogen..... | 22 |
| Vaporization of Li..... | 22 |
| Dissociation of nitrides in the system lithium-nitrogen..... | 23 |
| System sodium-nitrogen | 27 |
| Vaporization of Na..... | 27 |
| Dissociation of nitrides in the system sodium-nitrogen | 27 |
| System potassium-nitrogen | 28 |
| Vaporization of K..... | 28 |
| Dissociation of nitrides in the system potassium-nitrogen | 29 |
| System rubidium-nitrogen..... | 29 |
| Vaporization of Rb..... | 29 |
| Dissociation of nitrides in the system rubidium -nitrogen | 30 |
| System cesium-nitrogen | 30 |
| Vaporization of Cs | 31 |
| Dissociation of nitrides in the system cesium-nitrogen..... | 31 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium..... | 31 |
| Chapter 3. Vapor pressure and composition over nitrides of beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium | 32 |
| System beryllium-nitrogen..... | 32 |
| Vaporization of Be..... | 32 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system beryllium-nitrogen..... | 32 |
| System magnesium-nitrogen | 40 |
| Vaporization of Mg | 40 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system magnesium-nitrogen | 40 |
| System calcium-nitrogen..... | 45 |
| Vaporization of Ca | 45 |
| Dissociation of nitrides in the system calcium-nitrogen | 46 |
| System strontium-nitrogen | 50 |
| Vaporization of Sr..... | 50 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in system strontium-nitrogen..... | 50 |
| System barium-nitrogen | 52 |
| Vaporization of Ba | 52 |
| Dissociation of nitrides in system barium-nitrogen..... | 52 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of beryllium, magnesium, calcium, strontium and barium..... | 54 |
| Chapter 4. Vapor pressure and composition over nitrides of boron, aluminum, gallium, indium, thallium | 56 |
| System boron-nitrogen | 56 |

| | |
|--|-----|
| Vaporization of B | 56 |
| Dissociation and sublimation of nitrides in the system boron-nitrogen | 56 |
| System aluminum-nitrogen | 68 |
| Vaporization of Al | 68 |
| Dissociation and sublimation of nitrides in the system aluminum-nitrogen | 69 |
| System gallium-nitrogen | 82 |
| Vaporization of Ga | 83 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system gallium-nitrogen | 83 |
| System indium-nitrogen | 101 |
| Vaporization of In | 101 |
| Dissociation and evaporation in the system indium-nitrogen | 102 |
| System thallium-nitrogen | 110 |
| Vaporization of Tl | 110 |
| Dissociation and evaporation in the system thallium-nitrogen | 110 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of boron, aluminum, gallium, indium and thallium..... | 111 |

Chapter 5. Vapor pressure and composition over nitrides of carbon, silicon, germanium, tin, lead..... 113

| | |
|--|-----|
| Carbon | 113 |
| Vaporization of C | 113 |
| Vaporization fullerenes C_{60} , C_{70} , C_{76} and C_{84} | 113 |
| System carbon-nitrogen | 115 |
| System silicon-nitrogen | 123 |
| Vaporization of Si | 123 |
| Sublimation and dissociation of nitrides in the system silicon-nitrogen | 124 |
| System germanium-nitrogen | 137 |
| Vaporization of Ge | 137 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system germanium-nitrogen ... | 138 |
| System tin-nitrogen | 140 |
| Vaporization of Sn | 140 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system tin-nitrogen | 141 |
| System lead-nitrogen | 141 |
| Vaporization of Pb | 142 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system lead-nitrogen..... | 142 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of carbon, silicon, germanium, tin and lead | 142 |

Chapter 6. Vapor pressure and composition over nitrides of nitrogen, phosphorus, arsenic, stibium, bismuth 143

| | |
|--|-----|
| Vaporization of N_2 | 143 |
| System phosphorus-nitrogen..... | 144 |
| Vaporization of P | 144 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system phosphorus-nitrogen ... | 145 |
| System arsenic-nitrogen | 151 |
| Vaporization of As | 151 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system arsenic-nitrogen | 151 |
| System stibium-nitrogen | 152 |
| Vaporization of Sb | 152 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system stibium-nitrogen | 152 |
| System bismuth-nitrogen | 152 |

| | |
|---|-----|
| Vaporization of Bi..... | 153 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system bismuth-nitrogen..... | 153 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of nitrogen, phosphorus, arsenic, stibium and bismuth..... | 153 |

| | |
|---|------------|
| Chapter 7. Vapor pressure and composition over nitrides of oxygen, sulfur, selenium, tellurium, polonium | 154 |
| System oxygen-nitrogen..... | 154 |
| Vaporization of O ₂ | 154 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system oxygen-nitrogen..... | 155 |
| System sulfur-nitrogen | 155 |
| Vaporization of S | 155 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system sulfur-nitrogen | 156 |
| System selenium-nitrogen | 158 |
| Vaporization of Se | 158 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system selenium-nitrogen | 159 |
| System tellurium-nitrogen..... | 159 |
| Vaporization of Te..... | 159 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system tellurium-nitrogen..... | 160 |
| System polonium-nitrogen | 160 |
| Vaporization of Po | 160 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system polonium-nitrogen | 161 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of oxygen, sulfur, selenium, tellurium, polonium | 161 |

| | |
|---|------------|
| Chapter 8. Vapor pressure and composition over nitrides of hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, astatine and over system elements: helium, neon, argon, krypton, xenon, radon with nitrogen..... | 162 |
| System hydrogen-nitrogen | 162 |
| Vaporization of H ₂ | 162 |
| System fluorine-nitrogen | 163 |
| Vaporization of F ₂ | 163 |
| System chlorine-nitrogen | 163 |
| Vaporization of Cl ₂ | 163 |
| System bromine-nitrogen..... | 164 |
| Vaporization of Br ₂ | 164 |
| System iodine-nitrogen | 165 |
| Vaporization of I ₂ | 165 |
| System astatine-nitrogen | 165 |
| Vaporization of At..... | 165 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, astatine | 166 |
| Vaporization system elements helium, neon, argon, krypton, xenon, radon with nitrogen..... | 166 |
| System helium-nitrogen | 166 |
| Vaporization of He | 166 |
| System neon-nitrogen | 166 |
| Vaporization of Ne | 166 |
| Compounds neon with nitrogen..... | 167 |
| System argon-nitrogen | 167 |
| Vaporization of Ar | 167 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| Compounds argon with nitrogen | 167 |
| System krypton-nitrogen | 167 |
| Vaporization of Kr | 167 |
| Compounds krypton with nitrogen | 167 |
| System xenon-nitrogen | 167 |
| Vaporization of Xe | 167 |
| Compounds xenon with nitrogen | 167 |
| System radon-nitrogen | 168 |
| Vaporization of Rh | 168 |
| Compounds radon with nitrogen | 168 |

| | |
|---|------------|
| Chapter 9. Vapor pressure and composition over nitrides of copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury | 169 |
| System copper-nitrogen | 169 |
| Vaporization of Cu | 169 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the copper-nitrogen | 169 |
| System silver-nitrogen | 171 |
| Vaporization of Ag | 171 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system silver-nitrogen | 171 |
| System gold-nitrogen | 172 |
| Vaporization of Au | 172 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system gold-nitrogen | 172 |
| System zinc-nitrogen | 173 |
| Vaporization of Zn | 173 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system zinc-nitrogen | 173 |
| System cadmium-nitrogen | 175 |
| Vaporization of Cd | 175 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system cadmium-nitrogen | 175 |
| System mercury-nitrogen | 175 |
| Vaporization of Hg | 176 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system mercury-nitrogen | 176 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury | 176 |

| | |
|---|------------|
| Chapter 10. Vapor pressure and composition over nitrides of titanium, zirconium, hafnium | 177 |
| System titanium-nitrogen | 177 |
| Vaporization of Ti | 177 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system titanium-nitrogen | 177 |
| System zirconium-nitrogen | 188 |
| Vaporization of Zr | 188 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system zirconium-nitrogen | 188 |
| System hafnium-nitrogen | 197 |
| Vaporization of Hf | 198 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system hafnium-nitrogen | 199 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules nitrides titanium, zirconium and hafnium | 200 |

| | |
|--|------------|
| Chapter 11. Vapor pressure and composition over nitrides of vanadium, niobium, tantalum | 203 |
|--|------------|

| | |
|---|------------|
| System vanadium-nitrogen..... | 203 |
| Vaporization of V | 203 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system vanadium-nitrogen..... | 204 |
| System niobium-nitrogen | 212 |
| Vaporization of Nb | 212 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system niobium-nitrogen | 213 |
| System tantalum-nitrogen | 221 |
| Vaporization of Ta | 222 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system tantalum-nitrogen..... | 222 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of vanadium, niobium and tantalum..... | 227 |
| Chapter 12. Vapor pressure, composition over nitrides of chromium, molybdenum, tungsten | 229 |
| System chromium-nitrogen..... | 229 |
| Vaporization of Cr | 229 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system chromium-nitrogen..... | 230 |
| System molybdenum-nitrogen | 240 |
| Vaporization of Mo..... | 240 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system molybdenum-nitrogen..... | 242 |
| System tungsten-nitrogen | 245 |
| Vaporization of W | 246 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system tungsten-nitrogen..... | 247 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of chromium, molybdenum and tungsten | 250 |
| Chapter 13. Vapor pressure and composition over nitrides of manganese, technetium, rhenium | 252 |
| System manganese-nitrogen | 252 |
| Vaporization of Mn | 252 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system manganese-nitrogen and dissolve nitrogen in manganese | 253 |
| System technetium-nitrogen | 255 |
| Evaporation Tc | 255 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system technetium-nitrogen.... | 255 |
| System rhenium-nitrogen | 256 |
| Vaporization of Re | 256 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system rhenium-nitrogen and dissolve nitrogen in rhenium | 257 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of manganese, technetium and rhenium..... | 259 |
| Chapter 14. Vapor pressure and composition over nitrides of iron, cobalt and nickel..... | 260 |
| System iron-nitrogen | 260 |
| Vaporization of Fe | 260 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system iron-nitrogen and dissolve nitrogen in iron | 260 |
| System cobalt-nitrogen | 266 |

| | |
|--|-----|
| Vaporization of Co..... | 267 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system cobalt-nitrogen and dissolve nitrogen in cobalt..... | 267 |
| System nickel-nitrogen..... | 270 |
| Vaporization of Ni..... | 270 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system nickel-nitrogen and dissolve nitrogen in nickel..... | 270 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of nitrides of iron, cobalt and nickel..... | 272 |

**Chapter 15. Vapor pressure and composition over platinum-metal
nitrides.....**

| | |
|---|------------|
| nitrides..... | 273 |
| System ruthenium-nitrogen..... | 273 |
| Vaporization of Ru..... | 273 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system ruthenium-nitrogen..... | 273 |
| System rhodium-nitrogen..... | 275 |
| Vaporization of Rh..... | 275 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system rhodium-nitrogen..... | 275 |
| System palladium-nitrogen..... | 276 |
| Vaporization of Pd..... | 276 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system palladium-nitrogen..... | 277 |
| System osmium-nitrogen..... | 278 |
| Vaporization of Os..... | 278 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system osmium-nitrogen..... | 279 |
| System iridium-nitrogen..... | 280 |
| Vaporization of Ir..... | 280 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system iridium-nitrogen..... | 281 |
| System platinum-nitrogen..... | 282 |
| Vaporization of Pt..... | 282 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system platinum-nitrogen..... | 282 |
| Comparative analysis thermal stability of nitrides of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum..... | 283 |

**Chapter 16. Vapor pressure and composition over nitrides of scandium,
yttrium, lanthanum and lanthanides.....**

| | |
|--|------------|
| System scandium-nitrogen..... | 286 |
| Vaporization of Sc..... | 286 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system scandium-nitrogen..... | 287 |
| System yttrium-nitrogen..... | 291 |
| Vaporization of Y..... | 292 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system yttrium-nitrogen..... | 292 |
| System lanthanum-nitrogen..... | 294 |
| Vaporization of La..... | 295 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system lanthanum-nitrogen..... | 295 |
| System cerium-nitrogen..... | 298 |
| Vaporization of Ce..... | 298 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system cerium-nitrogen..... | 298 |
| System praseodymium-nitrogen..... | 301 |
| Vaporization of Pr..... | 301 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system | |

| | |
|---|-----|
| praseodymium-nitrogen..... | 302 |
| System neodymium-nitrogen | 303 |
| Vaporization of Nd | 303 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system neodymium-nitrogen | 303 |
| System promethium – nitrogen | 304 |
| Vaporization of Pm | 305 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system promethium – nitrogen | 305 |
| System samarium-nitrogen..... | 306 |
| Vaporization of Sm | 306 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system samarium-nitrogen..... | 306 |
| System europium-nitrogen | 305 |
| Vaporization of Eu | 308 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system europium-nitrogen | 309 |
| System gadolinium-nitrogen | 311 |
| Vaporization of Gd | 311 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system gadolinium-nitrogen ... | 311 |
| System terbium-nitrogen | 314 |
| Vaporization of Tb | 314 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system terbium-nitrogen | 314 |
| System dysprosium-nitrogen | 315 |
| Vaporization of Dy | 316 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system dysprosium-nitrogen... | 316 |
| System holmium-nitrogen | 317 |
| Vaporization of Ho | 317 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system holmium-nitrogen | 318 |
| System erbium-nitrogen | 320 |
| Vaporization of Er | 320 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system erbium-nitrogen | 321 |
| System thallium-nitrogen | 323 |
| Vaporization of Tm | 323 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system thallium-nitrogen | 323 |
| System ytterbium-nitrogen..... | 324 |
| Vaporization of Yb | 324 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system ytterbium-nitrogen..... | 325 |
| System lutetium-nitrogen | 325 |
| Vaporization of Lu | 325 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system lutetium-nitrogen | 327 |
| Comparative analysis thermal stability molecules of nitrides of scandium, yttrium, lanthanum and lanthanides | 328 |

Chapter 17. Vapor pressure and composition over actinides nitrides.....332

| | |
|---|-----|
| System actinium-nitrogen | 332 |
| System thorium-nitrogen..... | 332 |
| Vaporization of Th | 332 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system thorium-nitrogen | 333 |
| System protactinium-nitrogen..... | 335 |
| Vaporization of Pa | 336 |
| Evaporation and dissociation of nitrides in the system protactinium-nitrogen | 336 |

| | |
|---|------------|
| System uranium-nitrogen | 336 |
| Vaporization of U..... | 336 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system uranium-nitrogen | 337 |
| Dissociation of UN | 338 |
| Dissociation of UN _x (x = 1,5-1,75) | 349 |
| System neptunium-nitrogen | 350 |
| Vaporization of Np | 350 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system neptunium-nitrogen | 352 |
| System plutonium-nitrogen..... | 353 |
| Vaporization of Pu | 353 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system plutonium-nitrogen..... | 353 |
| System americium-nitrogen | 356 |
| Vaporization of Am | 356 |
| Dissociation and evaporation of nitrides in the system americium-nitrogen | 356 |
| Comparative analysis thermal stability of molecules of actinides nitrides | 357 |
| Conclusion..... | 358 |
| Bibliography | 362 |

Abstract

Experimental results on vaporization thermodynamics and dissociation of almost all the nitrides of the periodic system of elements, published in the world literature up to 2020 are systematized in this book for the first time. Broad spectrum of data on pressure, vapor composition and thermodynamic characteristics of gaseous nitrides, found as a result of investigation of vaporization is introduced to the reader.

For scientists and engineers, of ferrous and non-ferrous metallurgy, and also post graduates and students of senior courses of high schools.



ЕВГЕНИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ КАЗЕНАС – академик АПК, доктор технических наук, заведующий аналитической лабораторией Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Области научных интересов: исследование процессов испарения и диссоциации неорганических веществ методом высокотемпературной масс-спектрометрии, изучение давления и состава пара, а также молекулярно-молекулярных равновесий в высокотемпературном паре, термодинамика газофазовых реакций.

Автор 300 научных публикаций, в том числе пяти монографий.



ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЦВЕТКОВ – академик РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Профессор Московского института стали и сплавов.

Области научных интересов: термодинамика, кинетика и механизм процессов диссоциации, испарения и восстановления в металлургических (преимущественно оксидных) системах при высоких температурах, в том числе при воздействии термической плазмы на вещество.

Автор более 400 научных публикаций, в том числе шести монографий.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Термодинамика испарения нитридов

Подписано в печать 24.09.2021. Формат 70x100 1/16.
Гарнитура Times. Печ. л. 28.
Тираж 150 экз. Заказ № 4372.

Издатель – Российская академия наук

Оригинал-макет подготовлен
ООО «Красногорский полиграфический комбинат»

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в ООО «Красногорский полиграфический комбинат»
115093 г. Москва, Партийный переулок д. 1 корп. 58, стр. 1, эт. 1, пом. 1

Издается в соответствии с постановлением Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 12 февраля 2021 г. № 01
и распространяется бесплатно