

CA-N-H

H-484

1947

$Ba(H_2O)_6 Br_2$, $Ba(H_2O)_6 Cl_2$, $Ba(H_2O)_6 I_2$,
 $Ba(H_2O)_6 (NO_3)_2$, $Mg(H_2O)_6 Br_2$, $Mg(H_2O)_6 Cl_2$,
 $Mg(H_2O)_6 I_2$, $Mg(H_2O)_6 (NO_3)_2$, $Ca(H_2O)_6 Br_2$,
 $Ca(H_2O)_6 Cl_2$, $Ca(H_2O)_6 I_2$, $Sr(H_2O)_6 Br_2$, $Sr(H_2O)_6 Cl_2$,
 $Sr(H_2O)_6 I_2$, $Sr(H_2O)_6 (NO_3)_2$, $Ca(H_2O)_6 (NO_3)_2$,
 соев. соед. Mn , Zn , Cd , Ni , Co , Fe
 (о H_2O , о H_4)

Аннинский К.Б.,

Ис. бис. химии, 1947, 17, 2019 - 2023

Ду сибь о.к.

Есть в к. 2600

1949

$Zn(H_2O)_3Cl$, $Zn(H_2O)_3NO_3$; $Mg(H_2O)_2Cl_2$;
 $Mg(H_2O)_2(NO_3)_2$; $Mg(H_2O)_6Cl_2$; $Ca(H_2O)Cl_2$;
 $Ca(H_2O)(NO_3)_2$; $Ca(H_2O)_4Cl_2$; $Ba(H_2O)(IO_3)_2$;
 $Co(H_2O)_4(NO_3)_2$; $Ba(H_2O)Br_2$; $Ba(H_2O)(ClO_3)_2$;
 $Ba(H_2O)Cl_2$ (ΔH, ΔH акмо); $NaIO_4$; NaO_2

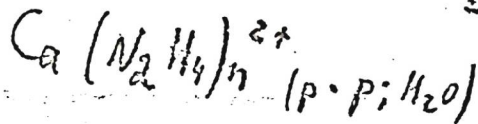
Самустицкий А.Ф., Самарский К. (ΔH 4, 5)

Хс. общ. химии, 1940, 19, 2191-2200

с. 1950, 44, 6688; В.М. Лис.

IX-3339

1954



(Kp)

Seward R. P., J. Amer. Chem. Soc.,
1954, 76, 4850



B.

Ca NH

Altshuler A. P.

1955

Ж. Chem. Phys., 23, 1561.

ΔH_f

энергии решеток и энергии
криотических процессов и тем-
пота образования NH^{-2}

(см. NH_2^+ , II)

Окабэ

1957

Ca(Mn)₂

Окабэ Таিজиро

Котё какяку гзасси. 7. Схеи.

Сое. форай. Indust. Схеи.

Sec., 1957, 60, N 11, 1438
- 1441

Образование амидо и дав-
ление пара раствора
этидного аммиака, со-
держащего 20 миллим-

X-59-10-34151

Человек Рабский.

1963

 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$

15 Б402. К исследованию амидов щелочноземельных металлов. Juza Robert, Schumacher Harm. Zur Kenntnis der Erdalkalimetallamide. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1963, 324, № 5-6, 278—286 (нем., рез. англ.)

Термич.
устойчивость

Предпринят синтез (взаимодействием чистых металлов, полученных из соотв-их гидридов с жидк. NH_3 при $\sim 20^\circ$) и проведено хим., термич. и рентгенографич. (метод порошка $\lambda\text{Cu-K}_\alpha$) исследование соединений $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ (I), $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ (II) и $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ (III). Параметры тетрагон. решетки: I a 5,14; c 10,29 Å; ρ (эксп.) 1,74; ρ (выч.) 1,76; II 5,45; 10,91; 2,45; 2,45; для обоих $Z=4$,

+2

x. 1966 . 15

A

ф. гр. $14_1/amd$, структурный тип анатаза (для I $R=0,14$, для II $R=0,08$). Установлено, что III (ρ (эксп.) 3,38) изоструктурно I и II. При нагревании I и II частично переходят в CaNH и BaNH , что приводит к образованию тв. р-ра $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2\text{—CaNH}$ и $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2\text{—BaNH}$ с искаженной структурой NaCl , в к-рой ионы NH_2 и NH занимают анионные положения, а Ca и Ba — катионные. Приведены результаты расшифровки порошкограмм I и II.

С. Рыкова

$[Cr(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}, [Ni(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}$ 1969 + 63
 $[Zn(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}, [Cd(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}, [Hg(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2},$
 $[Mn(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}, [Ca(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}$ VII 62, 32
 $[Sr(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2}, [Ba(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{n-2} (Kp)$

Garnier Arlette

Thèse Doct. sci. phys. Fac. sci. Paris, 1969,

164 p. (франц.)

Изучение образований, состава и строения
 комплексных нитритов.

РЖ Хим., 1972

5B208D

В (ф)

18

Вр-974-18

1970

Ca(NH₃)₆

18 Б600. Термодинамические свойства и энергия связи аммиаката кальция. Dickman S., Senozan N. M., Hunt R. L. Thermodynamic properties and the cohesive energy of calcium ammoniate. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 5, 2657—2663 (англ.)

Растворением Ca в жидк. NH₃ получен аммиакат кальция Ca(NH₃)₆ I. При помощи дифференциального ртутного манометра измерено равновесное давл. паров NH₃ над I в интервале от -11° до +13°. Т-ра поддерживалась постоянной с точностью 0,05°. Обработкой эксперим. данных по методу наименьших квадратов получено ур-ние $\ln P(\text{мм}) = -5007/T + 21,46$, по к-рому рассчитаны (отнесенные к молю NH₃ при 0°) стандартная энтальпия диссоциации I $\Delta H = 9,95 \pm \pm 0,10$ ккал, свободная энергия $\Delta G = 1,890 \pm 0,10$ ккал и

Kp

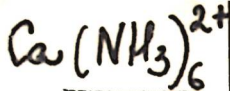
ΔH: 0,09

X. 1970.

18

изменение энтропии $\Delta S = 29,5 \pm 0,4$ э. е. Рассчитана энергия связи I (принимаясь равной энтальпии сублимации минус работа против внешнего давл. в процессе испарения) 234 ккал. Сравнение полученного результата с расчетом по модели свободных электронов показывает, что теор. величина значительно занижена.

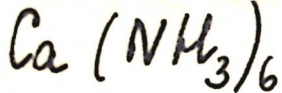
П. М. Чукуров

 ΔH

93896w Thermodynamic properties and the cohesive energy of calcium ammoniate. Dickman, S.; Senozan, N. M.; Hunt, Richard Lee (Dep. of Chem., California State Coll., Long Beach, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1970, 52(5), 2657-63 (Eng). The equil. pressure of NH_3 over Ca ammoniate, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, has been measured at over 40 temps. extending from -10 to $+13^\circ$. The std. enthalpy, free energy, and entropy of disson., $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6(s) \rightleftharpoons \text{Ca}(s) + 6\text{NH}_3(g)$, per mole of NH_3 at 0° have been detd. to be 9.95 ± 0.10 kcal, 1.890 ± 0.010 kcal, and 29.5 ± 0.4 entropy units, resp. Combining the enthalpy of disson. with other thermodynamic data, the energy of the reaction $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6(s) \rightarrow \text{Ca}(\text{NH}_3)_6^{2+}(g) + 2e^-(g)$ is 234 kcal/mol of Ca ammoniate. Comparison of this value with the predictions of the modified Hartree model indicates that the valence electrons of Ca are more highly delocalized in Ca ammoniate than they are in Ca itself; Ca ammoniate is more nearly an ideal metal than Ca—at least in so far as its cohesive energy is concerned.

RCJQ

C.A. 1970.72.18



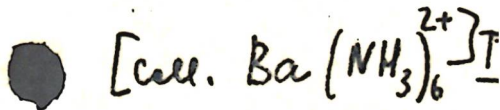
1970

Mast y.

Senozan N. M.

перенос.
св-ва

J. Chem. Phys.,
53 (3), 1296.



Ca_2NH

1973

16 В20. Два гидронитрида, содержащих металл основной подгруппы II группы: Ca_2NH и Ba_2NH . Brice Jean—François, Motte Jean—Pierre, Aubry Jacques. Sur deux hydrures nitrures mettant en jeu un métal II A: Ca_2NH , Ba_2NH . «C. r. Acad. sci.», 1973, С276, № 13, 1093—1095 (франц.)

Взаимодействием Ca_3N_2 или $\text{Ba}_3\text{N}_{2-x}$ с сухим H_2 при $700-850^\circ$ или 600° соотв. получены Ca_2NH (I) и Ba_2NH (II). I может быть также получен р-цией в вакууме между Ca_3N_2 и CaH_2 при $900-1000^\circ$, II — р-цией металлич. Ba со смесью газ. $\text{H}_2 + \text{N}_2$ при 600° . I и II — порошки соотв. охристо-желтого и черно-коричневого цвета. Рентгенографич. (метод порошка) установлено, что I изотипен Sr_2NH и имеет структуру типа NaCl (кубич. сингония) с упорядоченным расположением атомов N и H по позициям анионной подрешетки. II имеет аналогичную структуру, однако характеризуется неупорядоченным распределением анионов. Параметры решетки I и II а 10,13, 5,86 Å, ρ (изм.) 2,48, 4,75, ρ (выч.) 2,44, 4,779. Приведены значения I , d и hkl рентгенограмм порошка I и II. Указано на невозможность получения Mg_2NH в названных условиях. М. Б. Варфоломеев

(Tm)



получение

(41)

х. 1973. № 16

$\text{NaCeO}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{LiCeO}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$; 1973
 $\text{Mg}(\text{CeO}_4)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$; $\text{Ca}(\text{CeO}_4)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$; $\text{Sr}(\text{CeO}_4)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$
 $\text{Ba}(\text{CeO}_4)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$; $\text{Ca}(\text{CeO}_4)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$; $\text{Sr}(\text{CeO}_4)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$
 $\text{Ba}(\text{CeO}_4)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ (в н. д. н. д. с) IX 4327

Кривуов Н.В., Росоловский В.Я., Сахк Ж.Г.

В сб. „Шестая Всес. конф. по калориметрич.
1973. Расшир. тезисы докл.“. Тбилиси,
„Мецхерсба“, 1973, 27-31.

Термодинамическое исследование гидратации
коплекс некоторых солей переходных металлов.

РЖ Хим., 1974

25805

МФ

Вот оригинал

$M L_6^{2+}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn,$ | 1973

$L = H_2O, NH_3$) (ΔH) $\bar{x}$ 4460

My Le Van

C. r. Acad. sci.; 1973, C 277, N 22, 1171-1173 (франц.)

Оценка термодинамических свойств комплексов соединений и энергии диссоциации комплексов ионов гексагидратов и гексаамминов металлов.

РИХИДИ, 1974

106587

ЕФЪ Ф. К. М, В (Ф) 10

$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O};$ 1973
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (T_m) \bar{x} 4290$

Васильева С.И., Лещенков И.И.,

Ж. неорг. хим., 1973, 18, №3, 819-22

Водные системы, состоящие (русск.)
из перхлоратов калия
и аммония при 25°.

Б

Ф

РА, 1973, 78, №6, 164858X

$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O};$ 1973
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (T_m) $\bar{x}$ 4290

Васильева С.И., Ленишков И.И.,

Ж. неорг. хим., 1973, 18, №3, 819-22

Водные системы, состоящие (русск.)
из перхлоратов калия
и аммония при 25°.

Б

Ф

РА, 1973, 78, №6, 164858x

$[\text{Li}(\text{NH}_2\text{OH})_3]\text{CeO}_4$, $[\text{Mg}(\text{NH}_2\text{OH})_2](\text{CeO}_4)_2$ | 1975

$[\text{Mg}(\text{NH}_2\text{OH})_6](\text{CeO}_4)_2$, $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{OH})_3](\text{CeO}_4)_2$, $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{OH})_6](\text{CeO}_4)_2$

$[\text{Ba}(\text{NH}_2\text{OH})](\text{CeO}_4)_2$, $[\text{Ba}(\text{NH}_2\text{OH})_3](\text{CeO}_4)_2$, $[\text{Li}(\text{NH}_2\text{OH})]\text{NO}_3$

$[\text{Mg}(\text{NH}_2\text{OH})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (ΔHf , ΔHag) (В.)

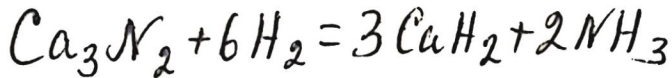
Кривцов Н.В., Сакк Э.Г., Росоловский
Ж. неорг. химич, 1975, 20, 15, 1188-1191

Энтальпии образования некоторых
гидроксилатичных комплексов IX 4930

РПХим, 1975

175785

М. В. (Ф) 9106



1975

($\Delta G, K_p$)

87: 91669k Thermodynamics of synthesis of ammonia through a calcium nitride-hydride system. Kondrat'ev, A. V.; Beglov, B. M.; Rylov, A. A. (USSR). *Deposited Doc.* 1975, VINITI 2626-75, 10 pp. (Russ). Avail. BLLD. Based on literature data, the free energy, ΔG , for the reactions $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2 = 3\text{CaH}_2 + 2\text{NH}_3$ and $\text{CaH}_2 + 2/3\text{N}_2 = 1/3\text{Ca}_3\text{N}_2 + 2/3\text{NH}_3$ of interest in NH_3 synthesis were calcd. at 298-778 K. For both reactions, the formation of NH_3 is possible only at low temps. With increasing temp., the probability of occurrence of both reactions decreases. Equations for the temp. dependence of the equil. consts. and of the heats of reaction are also given.

C. A. 1974. 87 N 12

1980

Ca(ND₃)₆
Sr(ND₃)₆

Ba(ND₃)₆
Yb(ND₃)₆

(Структура,
фаз. переход)

X. 1980
N 21

21 Б408. Структурные исследования комплексов металлов — аммиак. Glaunsinger W. S. Structural studies of metal — ammonia complexes. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 10, 1163—1167 (англ.)

Описаны данные о структуре и фазовых превращениях в комплексных соединениях металлов с аммиаком, полученные с помощью дифракции нейтронов и ЯМР. Комплексы $A(ND_3)_6$, где $A = Ca, Sr, Ba, Yb$, имеют выше 50 К объемноцентр. кубич. решетку, построенную

из молекул $A(ND_3)_6$. Атомы N координированы вокруг атомов металла по октаэдру $A - N \sim 3A$. Молекулы ND_3 имеют необычную структуру. При плоском расположении имеется два удлинённых рассеяния $N-D$ (1,4А) и одно аномально малое (0,9А). Псевдотригон. оси молекул не совпадают с направлением связи $N-D$, а образуют с ним угол $\sim 13^\circ$. Расположение молекул ND_3 характеризуется ротац. беспорядком, так что полное число возможных ориентаций этих молекул равно 4⁶. Водородные связи в решетке отсутствуют. Следствием ротац. беспорядка и подвижности молекул NH_3 является большая величина теплового фактора ($\sim 7A^2$).

□

(+3)

при 75 K). В соединениях Ca и Yb не наблюдается фазовых переходов до 4° K, а в Sr(ND₃)₆ при 45° K происходит переход, сопровождающийся ромбоэдрич. искажением решетки. Аналогичное превращение обнаружено в Ba(ND₃)₆ при 40° K. В комплексах A(ND₃)₆ установлена большая сжимаемость ($>10^{-9}$ см²/дн при 75° K) и большой коэфф. линейного расширения ($>2,10^{-4}/K$). В Sr(ND₃)₆ зафиксировано повышение т-ры фазового перехода на ~40° K при давл. в 10 атм. Характер спектров ЯМР подтверждает наличие ротац. скачков ND₃ в частности, предполагается возможность туннелирования при низких т-рах. Из т-рых зависимостей времени спин-решеточной релаксации определены величины ротац. энергетич. барьеров (0,62 ккал/моль для Ca-, 0,43 для Sr- и 0,46 для Ba-комплекса). По спектрам ЯМР в этих комплексах зафиксированы структурные превращения при т-рах 37, 69 и 49 K соответственно.

С. Ш. Шильштейн

$\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$

ВР-IX-5712 1980

23 Б574. Удельное электросопротивление $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$ и $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$. Mobley M. J., Glaunsinger W. S., Thompson J. C. Electrical resistivity of $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$, and $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$. «J. Phys. Chem.» 1980, 84, № 10, 1163—1171 (англ.)

$T_m; T_x$

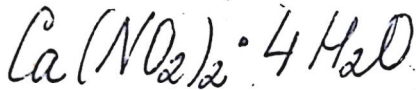
При t -рах 4—330 К измерено уд. электросопротивление (ρ) поликрист. образцов $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ (I), $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$ (II) и $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ (III). Измерение ρ проведено на переменном токе безэлектродным методом. Соединения I, II, III в изученном диапазоне t -р обладают металлич. проводимостью; найденная величина остаточного ρ составляет 5,22 и 28 мкОм·см соотв. для I—III. Для I—III получены зависимости ρ и 1-й производной $\delta\rho/\delta T$ от t -ры. Показано, что для I ρ резко возрастает при увеличении t -ры. При 37 К для I обнаружен перегиб на зависимости ρ от t -ры, соотв-щий фазовому переходу. Аналогичные слабые перегибы на зависимости ρ

(+2) $\square$

X. 1980 N 23

от т-ры найдены для II при 23 и 69 К и для III при 42 К. В случае I при т-ре 265 К обнаружено увеличение электропроводности, соотв-щее плавлению. Впервые определена т. пл. для I, равная 268 К. Полученные т-рые зависимости ρ для I и II хорошо согласуются с опубликованными ранее данными по ширине линий ЭПР. На основании анализа зависимости $\delta\rho/\delta T$ от т-ры показано, что соединение I—III имеет низкую дебаевскую т-ру. Найдено, что значит. рассеяние электронов при т-рах выше 100 К в I—III обусловлено в большей степени диффузией ионов аммония, чем катионов металла. При 4,2 К в I обнаружено магнетосопротивление. В случае II и III магнетосопротивления не наблюдалось, вероятно, вследствие высокой величины остаточных значений ρ .

Н. С. Шумилкин



1985

17 Б2029. Рентгенографическое исследование тетрагидрата нитрита кальция. Мандрыка Л. А., Миткевич Э. М., Панасенко Н. М. «Ж. неорганической химии», 1985, 30, № 4, 1091—1092

Проведено рентгенографич. исследование (λCu) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Приведены значения I , d рентгенограмм. Резюме

X. 1985, 19, N 17.