

ZrCl₃

TiCl

TiCl₂

TiCl₃, TiCl₄

ZrCl₃

ZrCl₃, TaCl, TiCl₂, TiCl₃

Allen T.L.

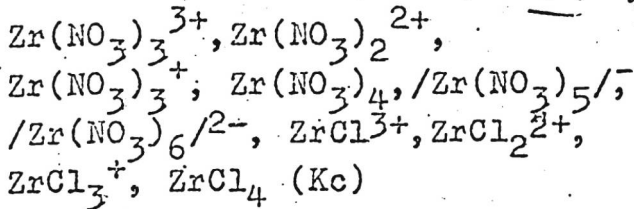
1957

J. Ch. Ph., 26, 1644 (1957)

Термический переход в координации
соединениях переходных металлов

HF

VII. 2715 1957



Соловкин А.С.

Ж.неорган.химии, 1957, 2, №3, 6II-22.

Определение констант гидролиза и констант
комплексобразования.

с нитрат- и хлор-ионами методами экстракции

RX., 1957, 76809 Ja

VII 2032

1959

$ZrCl_2$, $ZrCl_3$, $HfCl_2$, $HfCl_3$, $HfCl_4$ (H, S, cp)

Рузинов Л. К., Белов С. Ф.

Цветн. металлы, 1959, и 12, 71-72.

РЖХ, 1960, 60499

Б, М.

есть ф.к.

Bp-2712-VII

1962.

ZrCl₃

Lungu S. N.

(ΔHf)

"Studii si cercetari fiz.
Acad. RPR. 1962, 13,
n 1, 29-37

(cu. Zr-Hal; T)

19 Б343. Диспропорционирование треххлористого циркония. Turnbull A. G., Watts J. A. The disproportionation of zirconium trichloride. «Austral. J. Chem.», 1963, 16, № 6, 947—953 (англ.)

Методом точки росы в интервале 613—723° К измерено равновесное давление р-ции $2\text{ZrCl}_3 (\text{тв.}) \rightarrow \text{ZrCl}_2 (\text{тв.}) + \text{ZrCl}_4 (\text{газ.})$ (1) $\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -6246/T + 11,632 \pm 0,05$. В предположении, что ZrCl_4 — идеальный газ, и с использованием оценки $\Delta C_p = 6,9 \text{ кал/град}$ для р-ции (1) $\Delta H_{298} = 30,1 \pm 0,5 \text{ ккал}$, $\Delta G_{298} = 18,45 \pm 0,5 \text{ ккал}$, $\Delta S_{298} = 39,1 \pm 1 \text{ энтр. ед.}$ Отсюда и на основании литературных данных для ZrCl_4 получены для $\text{ZrCl}_3 (\text{тв.})$: $\Delta H_{298} (\text{обр.}) = -186 \pm 5 \text{ ккал/моль}$, $S_{298} = 36,4 \pm 2 \text{ энтр. ед.}$ и для $\text{ZrCl}_2 (\text{тв.})$: $\Delta H_{298} (\text{обр.}) = -136 \pm 5 \text{ ккал/моль}$, $S_{298} = 28,3 \pm 2 \text{ энтр. ед.}$ В. Байбуз

(+1)

ж. 1964.19



Вар-2486-VII

1963

1963

 $ZrCl_3$ ΔH_{298} ΔS_{298}

2 Disproportionation of zirconium trichloride. A. G. Turnbull and J. A. Watts (Div. Mineral Chem., C.S.I.R.O. Chem. Res. Lab., Melbourne). *Australian J. Chem.* 16(6), 947-53(1963); cf. Newnham, *CA* 52, 1824i. Pure $ZrCl_3$ was prepd. by H redn. of $ZrCl_4$ (*CA* 54, 18146a). Equil. pressures of the reaction $2ZrCl_{3(c)} \rightarrow ZrCl_{2(c)} + ZrCl_{4(g)}$ were measured by a cooling curve modification of the dew-point technique at 613-723°K. Least-squares treatment of the data (σ of $\log p_{mm}$ was 0.05) gave this relation $\log_{10} p_{mm} = (-6246/T) + 11.632$. Thermochem. data were derived: $\Delta H_{298} = 30.1 \pm 0.5$ kcal. and $\Delta S_{298} = 39.1 \pm 1$ e.u. Lowell P. Eddy

B99-2486-VIII

+1

X

C.A. 1964.60.5
5064 d

1964

ZrCl₃~~Zr = Cl, Br, I~~~~Исследования~~

11 Б341. Структурное изучение тригалогенидов циркония и трийодида гафния. Dahl Lawrence F., Chiang Tao-I, Seabaugh Pyrtle W., Larsen Edwin M. Structural studies of zirconium trihalides and hafnium triiodide. «Inorgan. Chem.», 1964, 3, № 9, 1236—1242 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (дифрактометрич. метод порошка, λ Cu-K α) изоморфных MX₃, где M=Zr и Hf, X=Cl, Br, I, полученных ранее описанным способом (РЖХим, 1957, № 19, 63264), с выявленными примесями металлич. Zr и Hf. Параметры гексагон. решетки: a 6,36; 6,75; 7,25; 7,225; c 6,14; 6,315; 6,64; 6,59 Å; ρ (выч.) 3,05; 4,42; 5,20; 6,25; ρ (изм.) 2,95; 4,52; 5,13; 6,17 соответственно для ZrCl₃ (I), ZrBr₃ (II), ZrI₃ (III) и HfI₃ (IV); $Z=2$; возможные ф. гр. $P6_3/mst$, $P6_3st$ или $P6c2$. Позиции атомов в рамках наиболее вероятной ф. гр. $P6_3/mst$: 6X в 6(g) ($x=0,315$); 2M в 2(b). Основу структуры составляют бесконечные цепочки, параллельные оси c , образованные октаэдрами- MX₆, связанными друг с другом противоположными гранями.

+3

X

X. 1965. 11.

Атомы Х распределяются в слегка искаженной гексагон. упаковке с атомами М в $1/3$ октаэдрич. позиций. Межатомные расстояния: М — Х 2,54; 2,67; 2,88; 2,87 соответственно в I—IV; расстояния М — М параллельно оси c соответствуют длине $c/2$: 3,07; 3,16; 3,32; 3,30 А. В результате анализа интенсивностей показано, что модель структуры I в рамках ф. гр. $P6_2m$, предложенная ранее (Holze E. Ph. D. Thesis, Westfälische Wilhelms Univ. Münster, Germany, 1957), ошибочна, и подтверждено, что другая модель (РЖХим, 1959, № 2, 3666) идентична выбранной в настоящей работе. Предлагается колич. теория прямой связи М — М, обуславливающая цепочечное строение в I—IV. Н. Баталнева,

1964
/ 18 В9. Исследования соединений циркония низших степеней окисления. III. Получение чистого трихлорида циркония. Schläfer H. L., Wille H.-W. Untersuchungen an Zirkoniumverbindungen niedriger Wertigkeitsstufen. III. Zur Darstellung von reinem Zirkoniumtrichlorid. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1964, 327, № 3-4, 253—259 (нем.; рез. англ.)

Трихлорид циркония (I) со степенью чистоты выше 99% получен в виде мелких черно-синих гексагон. кристаллов при нагревании тонконизмельченного металлич. Zr с избытком $ZrCl_4$ в запаянной трубке в электропечи при 500° и 60 атм в течение 100 час. Выход I 2—2,5 г. В отсутствие воздуха и влаги I устойчив. Во влажном воздухе разлагается с коричневым окрашиванием. Растворяется в воде с выделением тепла и водорода. Окраска р-ра переходит через красно-коричневую в желтую и бесцветную. При 400° I диспропорционирует на $ZrCl_2$ и $ZrCl_4$. Сообщение II см. РЖХим, 1963, 16Б304.

Ц. Конунова

х. 1965 18

ZrCl₃

1964

Lower-valent zirconium compounds. III. Preparation of pure zirconium trichloride. H. L. Schlaefer and H. W. Wille (Univ. Frankfurt/M., Ger.). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 327(3-4), 253-9(1964); cf. CA 58, 9678h. ZrCl₃ was prepd. in 98.6 to 99.6% purity by redn. of ZrCl₄ with Zr powder at 500° and 60 atm. pressure in a special glass tube for ~100 hrs. ZrCl₃ is relatively stable in the absence of air and moisture. It dissolves exothermally in H₂O, releasing H₂, and forming a soln. which undergoes color changes from red-brown to yellow to colorless. At about 400°, ZrCl₃ disproportionates to ZrCl₂ and ZrCl₄. The d. at 20° is 2.63 ± 0.10 . The green form below 440° reported by E. Holze could not be observed. Debye-Scherrer diagrams showed ZrCl₃ is hexagonal.

Albert K. Fischer

C.A. 1964 61 N2 14874

1964

 $ZrCl_3$

кристалл.

структура

14 Б403. Кристаллическая структура трихлорида циркония. Swagbor B., Flengas S. N. Crystal structure of zirconium trichloride. «Canad. J. Phys.», 1964, 42, № 10, 1886—1889 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (метод порошка, $Cu-K_{\alpha}$) безводн. $ZrCl_3$ (I). Параметры гексагон. решетки: a 5,961, c 9,669 Å, ρ (изм.) 2,281, ρ (выч.) 2,205, $Z=2$, ф. гр. $R\bar{3}m1$. Методом проб установлено, что структура I близка к типу BiI_3 и построена из плотноупакованных гексагон. анионных слоев, в которых $1/3$ октаэдрич. пустот занята атомами Zr. Межатомные расстояния: Cl—Cl (в одном слое) 3,446, Cl—Cl (между соседними слоями) 3,130, Cl—Zr 2,327 Å. Приведены значения I и d рентгенограммы порошка.

Н. Баталнева

20.1965.14

ZrCl₃

1964

4 В16. Синтез безводного трихлорида циркония. Swaгоор В., Flengas S. N. The synthesis of anhydrous zirconium trichloride. «Canad. J. Chem.», 1964, 42, № 6, 1495—1498 (англ.)

Описан метод получения ZrCl₃ чистотой 98% по прямой р-ции между Zr-порошком и парами ZrCl₃ при атмосферном давлении. Синтез вели в кварцевой ампуле с двумя отделениями. В одном из них, выложенном изнутри фольгой из Pt или Zr, помещался порошок Zr (80 меш), в другом ZrCl₄. Ампулу откачивали и выдерживали под вакуумом при 150° 6—8 час. и запаивали. Отделение с Zr нагревали до 700—750°, а отделение с ZrCl₄ — до 330°. Давление паров ZrCl₄ в ампуле достигало при этом ~1 атм. Фольга Zr или Pt препятствовала взаимодействию Zr-порошка и ZrCl₄ с SiO₂. Синтез вели 72 часа. Применялся полуторный избыток ZrCl₄. На каждый опыт брали ~1 г Zr и ~12 г ZrCl₄. Выход ZrCl₃ ~45% и, по-видимому, зависит от степени измельчения Zr. Приведены кривые зависимости выхода от т-ры р-ции. Показано, что т-ра 700—750° оптимальная.

В. Максимов

х.1965.4

1965

The system of zirconium and chlorine. Kotaro Uchimura and Koemon Funaki (Tokyo Inst. Technol.). *Denki Kagaku* 33(2), 163-7(1965)(Japan). A small amt. of $ZrCl_4$ and Zr was heated in a closed vol. up to 900° and its equil. pressure was measured. From the results, the consts. A and B in $\log P(\text{mm. Hg}) = A - (B/T)$ were derived for the disproportionation reaction equil. The standard heat and entropy of formation were calcd.: $ZrCl(s)$

equil.	A	B
$2ZrCl_2(s) = ZrCl_2(s) + ZrCl_4(g)$	8.10	41.5×10^3
$3ZrCl_2(s) = 2ZrCl(s) + ZrCl_4(g)$	7.96	4.93×10^3
$4ZrCl(s) = 3Zr(s) + ZrCl_4(g)$	10.42	8.87×10^3

62 kcal./mole, 20 cal./degree-mole; $ZrCl_2(s)$ 118, 34; and $ZrCl_3(s)$ 172, 48, where uncertainties due to missing information on heat capacities are a few kcal./mole. Hideaki Chihara

+2

C.A. 1965:63:2
1466h-1467a



ZrCl_3 отчет на науче изител 1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, UC-4
 $\Delta H_s; \Delta H(2)$ Chemistry. TID-4500
(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Cali-
for. 1964; distribut may 1965, p. 94

ZrCl₃ (vp.)

YANAF

1965

T. p.

100 - 2000°K

1 Б297. Структура β - $ZrCl_3$. Watts J. A. The structure of β -zirconium trichloride. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 2, 281—283 (англ.)

Проведены синтез и рентгенографич. исследование (метод порошка) соединения β - $ZrCl_3$ (I). Параметры гексагон. решетки I: a 6,382 Å, c 6,135, ρ (эксп.) 2,97, ρ (выч.) 3,033, $Z=2$, ф. гр. $R\bar{6}_3/mcm$. Структура I принадлежит к структурному типу β - $TiCl_3$: атомы Cl образуют искаженную гексагон. упаковку, $1/3$ октаэдрич. пустот к-рой упорядоченно занимают атомами Zr с образованием бесконечных линейных цепей из октаэдров $ZrCl_6$, вытянутых параллельно оси c (межатомное расстояние $Zr-Cl$ 2,55 Å). Приведены результаты расшифровки порошкограммы I, сравнение к-рых с литературными данными (РЖХим, 1965, 14Б403) позволило установить существование высокотемпературной модификации α - $ZrCl_3$, отличающейся от низкотемпературной β -формы частично разупорядоченным размещением атомов Zr и изоструктурной с α - $TiCl_3$.

С. Рыкова

Х: 1967. 1

$ZrCl_2$, $ZrCl_3$, $ZrCl_4$ (кр) 7 VII-154 1968

Сакура Точиёси, Кирихара Татиро.

7. Евстасевич. Сос. Фарм.
~~Денки кагоку, Денки кагоку, 1968, 36,~~

№4, 306-314 (японск.)

Равновесия хлоридов циркония в
эквимолярной расплавленной смеси
 $NaCl-KCl$,

Р.И. Хилл, 1968

225123,

М, В (9)

$ZrCl_3$

Троянов С.И. и др. 1968

Атомн. номер,
24, NI, 52

О взаимодействии тер-
ракторида циркония с
металлическим цирконием.

 (см. $ZrCl_2$) I

ZrCl ₂	HfCl ₂	ZrCl ₃	HfCl ₃ (ditr)	1969
-------------------	-------------------	-------------------	--------------------------	------

VII 37-69 7

Полыцкий О. Г., Полыцкий Л. Д.

Солнц В. И.

Редколлегия "М. физ. химич. А-Н СССР)

31, 1969, 11 July. 12 August.

Психическая устойчивость и физическая
хорошо впитана, и в результате
за время.

Холрису в титан, и в респект. и
за брест.

20/5/2022.

19 June, 1969

204656 Den



MQ

$ZrCl_3(K)$

от. 19148

1969

Помеленок О.П.,
Помеленок Л.Ю., Сошневич.

Кр, БФН,

ВИНИТИ. N 699 - 69 Дек.
Москва, 1969.

$TiCl_2$; $TiCl_3$; $ZrCl_2$; (ΔH) 7 1969
 $ZrCl_3$; $HfCl_2$; $HfCl_3$ (ΔG) VII 4451

Полосово В. Г.; Полосово Л. Д.;
Соркин В. И.

ЖЕ. Физ. хим. 1969, 43 (7), 1920-1

Периодическая стабильность ме-
таллов хлоридов титана, цир-
кония и гафния.

МФ

10

СД, 1969, 71, №2, 106046a

$ZrCl_3$

1969

2 В10. Синтез чистого трихлорида циркония.
Троянов С. И., Цирельников В. И., Комис-
сарова Л. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и
хим. технол.», 1969, 12, № 7, 851—854

При взаимодействии $ZrCl_4$ с металлич. Zr в шаровой
мельнице при т-ре 550° и давл. ~ 60 атм получен
 $ZrCl_3$ чистотой 98,5%. Путем возгонки $ZrCl_3$ при т-ре
 550° и давл. $ZrCl_4$ 60 атм в градиенте т-ры получен про-
дукт чистотой более 99,5%.
Автореферат

X. 1970. 2

18008e) Synthesis of pure zirconium trichloride. Iroyanov, S. I.; Tsirel'nikov, V. I.; Komissarova, L. N. (Mosk. Gos. Univ. im. Lomonosova, Moscow, USSR). *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 1969, 12(7), 851-4 (Russ). ZrCl_3 is prep'd. at 550° by the reaction: $\text{Zr} + 3\text{ZrCl}_4 = 4\text{ZrCl}_3$ from 150-mesh Zr powder (Fe 0.04, Ca 0.04, Cl 0.02%) and ZrCl_4 (2% Hf) purified from Fe chloride by distn. in a current of dry H. The reaction is carried out in an autoclave with sufficient excess of FeCl_4 to provide a pressure of 60 atm. at 550° (the charge is 7 g Zr and 70 g ZrCl_4). Completion of the reaction is limited by the formation of a heavy film of ZrCl_3 on the Zr particles. When the reaction was conducted by rotating the autoclave, containing 15-20 1-cm diam. stainless steel spheres, in a horizontal position for 20 hr, ~1.5% of the Zr remained unreacted. Complete reaction was obtained by using a vertical autoclave with the ZrCl_4 on the bottom, and placing the Zr above it in a stack of Mo foil dishes (6) in a beaker. The bottom of the autoclave was about 20° lower than the side walls, and the ZrCl_4 vapor was assumed to distil upward. The reactor was slowly heated to 550° , held at 550° for 100 hr, and slowly cooled. No unreacted Zr was detected. By anal., the ratio Cl/Zr was 2.94-2.98. C. E. Stevenson

1969

ZrCl_3

(unref.)

C.A. 1970. 72.4

1970.

ZrCl₃

ZrCl₄

ВФ-4774-VII

19 Б528. Диспропорционирование и нестехиометрия трихлорида циркония. Copley D. B., Shelton R. A. J. The disproportionation and non-stoichiometry of zirconium trichloride. «J. Less-Common Metals», 1970, 20, № 4, 359—366 (англ.)

Хлорированием Zr при 450° получен ZrCl₄ и дальнейшим восстановлением ZrCl₄ при 410° металлич. Zr получен ZrCl₃. Состав получаемого продукта колебался между ZrCl_{3,0} и ZrCl_{2,8} в зависимости от продолжительности нагревания, необходимого для удаления избытка ZrCl₄. Эффузионным гравиметрич. методом в интервале 150—300° измерено давл. пара ZrCl₄, подчиняющееся ур-нию $\lg p (\text{бар}) = 6138/T + 9,413$. Анализ.

Р
Кр

Х. 1970.

19

(41)

✕

остатка и измерение потери веса приводят к след.
 р-ции $6\text{ZrCl}_{3(\text{т})} = 5\text{ZrCl}_{2,8(\text{т})} + \text{ZrCl}_{4(\text{г})}$ (150—300°).
 В интервале 310—400° происходит вторая стадия дис-
 пропорционирования $2\text{ZrCl}_{2,8(\text{т})} = \text{ZrCl}_{1,6(\text{т})} + \text{ZrCl}_{4(\text{г})}$,
 для к-рой $\lg p = -9870/T + 11,680$. Рентгеновский ана-
 лиз продукта состава $\text{ZrCl}_{2,8}$ не обнаружил отличия от
 ZrCl_3 . Предполагается, что образование нестехиометрич.
 соединений происходит путем образования вакансий в гек-
 сагон. упаковке атомов Cl и последующим заполнением
 этих вакансий атомами Cl из нижележащих слоев с одно-
 временным заполнением атомами Zr ранее не занятых
 октаэдрич. пустот.

П. М. Чукуров

$\text{Zr}_1, \text{Zr}_2, \text{Ti}(\text{F}, \text{F}_2\text{F}_3); \text{ZrCl}, \text{ZrCl}_2, \text{V}_{15322}$
 $\text{ZrCl}_3, \text{TiCl}, \text{TiCl}_2, \text{CaCl}, \text{SrCl}, \text{BaCl}, \text{PbCl},$
 $\text{GaI}, \text{GaF}, \text{InF}, \text{TlF}(\Delta H_f)(\text{calc}). \text{Au}(p)$

Potter N.D., Boyer M.H., Jr. R., 1970

Nilsden brand D. L., Merad S.,

U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech.

Inform AD⁰ 1970, № 715567, 160pp

Thermodynamic properties of
propellant combustion products

2510

9

Ca. 1974

$ZrCl^{3+}$, $ZrCl_2^{2+}$, $ZrCl_3^+$, $Zr(NO_3)^{3+}$, 7 1970
 $Zr(NO_3)_2^{2+}$, $Zr(SO_4)^{2+}$, $Zr(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_3^{2-}$ (Kp)

Prášilová J, Havlíček J. VII 4764
J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, 32, N3,
953-960 (aun.)

Determination of stability constants of some
complexes of zirconium using dinonyl naph-
tene sulphonic acid as liquid ion exchanger.

Platkov, 1970

18367

ee86 p.k. B (P) 12

ZrCl₃
(Crystal)

100-2000°K.
(1969)

JANAF
Fig

1971

$ZrCl_3$

1974

18 Б592. Синтез кристаллических тригалогенидов циркония восстановлением тетрагалогенидов циркония в расплавленных галогенидах алюминия. Отсутствие восстановления гафния. Larsen E. M., Moyer James W., Gil-Arnapo Francisco, Camp Michael J. Synthesis of crystalline zirconium trihalides by reduction of tetrahalides in molten aluminum halides. The nonreduction of hafnium. «Inorg. Chem.», 1974, 13, № 3, 574—581 (англ.)

Кристаллы ZrX_3 (I), где $X=Cl, Br, J$, синтезированы при восстановлении смеси ZrX_4 (II) и AlX_3 (III) в присутствии Al или Zr. Оптим. условия выращивания: 76—85 мол.% III, мол. отношений II к M (Al или Zr) от 4—5 до 1, т-ра 230—270° ($X=Cl$), 270—290° ($X=Br$) и 310° ($X=J$). Лучшие кристаллы (нитевидные)

парам.

решетки

Х. 1974 N 18

до см в длину) получены для хлоридной системы. Выращивание кристаллов определяется способностью р-римых соединений переноситься к месту роста и подавлением р-ции диспропорционирования, к-рая дает, только для хлоридной и бромидной систем, нер-римый продукт $(ZrX_2)_2AlX_3$. При одинаковых exper.м. условиях скорость восстановления Hf значительно ниже, что позволяет разделять оба элемента в смесях. Коэф. разделения составляют 10, 5 и 2 для X=Cl, Br, J соотв. Кристаллы I исследованы рентгенографически (метод порошка, автоматич. дифрактометр, λ Mo-K α). Параметры гексагон. решетки a 6,724, c 6,291. Приведены d/n и I рентгенограм порошка II при X=Cl, Br.

В. И. Муратова

1974

параметры
решетки

22 Б432. Исследование структурных превращений при диспропорционировании трихлорида циркония. Троянов С. И. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1974, 15, № 3, 295—298 (рез. англ.)

Рентгенографически исследованы (метод монокристалла в камерах РКВ, РКОП и КФОР λCu , Mo) исходный ZrCl_3 (I) и конечный ZrCl_2 (II) продукты при диспропорционировании. Параметры гексагон. решетки I: a 6,373, c 6,11 Å, $\rho(\text{эксп.})$ 3,00, $\rho(\text{выч.})$ 3,07, $Z=2$, ф. гр. $R\bar{6}_3/m\bar{2}m$. Подтверждена ранее полученная модель структуры и уточнена МНК до $R(hkl)=0,11$. Межатомные расстояния в цепях $\text{Zr}-\text{Zr}$ 3,05 Å, $\text{Zr}-\text{Cl}$ 2,50 Å. Параметры ромбоэдрич. решетки II: a 6,75, α 29,0°; $Z=1$, ф. гр. $R3m$. Слоистая структура II принадлежит структурному типу NbS_2 . При нерастертом исходном продукте, после удаления ZrCl_4 , образуются игольчатые сростки кристаллов II с направлением $[120]$ вдоль оси иголки и периодом идентичности 5,95 Å, что совпадает с направлением оси с исходного кристалла. Существует два типа различной ориентации кристаллитов II в игольчатом сростке. Пер-

ж. 1974. № 22

вый тип ориентации: (001) и $[120]$ II параллельны (100) и $[001]$ I и второй тип: (001) и $[120]$ II параллельны (110) и $[001]$ I. Два варианта срастания объяснены с точки зрения высокой ретикулярной плотности I в плоскостях (100) и (110) (5,13 и 4,43 соответственно).

З. В. Пудовкина



$ZrCl_3$

1974

1 Б859. Диспропорционирование трихлорида циркония. Троянов С. И., Цирельников В. И. «Ж. физ. химии», 1974, 48, № 8, 1988—1992

При тензиметрич. исследовании диспропорционирования трихлорида циркония в кварцевых мембранных манометрах установлено, что процесс проходит в две стадии: на первой происходит испарение $ZrCl_4$ из тв. р-ра на основе решетки $ZrCl_3$ ($\Delta H = 23 \pm 2$ ккал/моль); на второй стадии тв. р-р конечного состава $ZrCl_{2,82}$ диспропорционирует на ди- и тетрахлорид ($\Delta H_{635} = -30,6$ жкал/моль, $\Delta S_{635} = 43,8$ кал/град; $\Delta H_{298} = 32,6 \pm 1,0$ жкал/моль, $\Delta S_{298} = 48,6 \pm 1,5$ кал/моль·град). Проведено сравнение полученных величин с лит. данными. Автореферат

(ΔH)

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

л. 1975. N4

Рем. $ZrCl_4$; I)

1974

 $ZrCl_3$ $ZrCl_2$ $ZrCl$ $ZrBr_3$ $ZrBr_2$ $ZrBr$ (ΔH_{f298}^0)

C.A. 1974-81 N24

157564m Thermel analysis of heats of formation of lower chlorides and bromides of zirconium. Trovanov, S. I.; Marek, G. S.; Tsirel'manov, V. I. (Mos. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* 1974, (4), 111-14 (Russ). Standard heats of formation $\Delta H_{f(298)}^0$ of Zr halides were detd. by thermogravimetry and DTA. The measurements were carried out in special vessels to eliminate the hydrolysis with air humidity. Following values of $\Delta H_{f(298)}^0$ in kcal/mole, based on the reaction occurring at the indicated temp. in °K, were obtained: $ZrCl_3$ 184 ± 3.0 (780), $ZrCl_2$ 129 ± 3.5 (920), $ZrCl$ 68.5 ± 1.5 (1,170), $ZrBr_3$ 139.7 ± 3.0 (870), $ZrBr_2$ 91.6 ± 3.0 (900), $ZrBr$ 47.7 ± 2.0 (1,100). V. Zvonar

(45)

1

LuCl_3

1977

Baker J. et al
J. J. Chem.
v. II, p. 851

298-1046(mg)
1046-2000 (201)

cell. Ag-I

ZrCl₃

1982

2 Б431. Кристаллические структуры ZrX_3 ($X=Cl^-$, Br^- , I^-) и $ZrI_{3.40}$, синтезированные при низких температурах из расплавов галогенидов алюминия. Single-crystal structures of ZrX_3 ($X=Cl^-$, Br^- , I^-) and $ZrI_{3.40}$ synthesized in low-temperature aluminum halide melts. Larsen Edwin M., Wrazel Julie S., Hoard Laurence G. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 7, 2619—2624 (англ.)

Кристал.
структура

Проведено рентгеноструктурное исследование $ZrCl_3$ (I), $ZrBr_3$ (II), ZrI_3 (III), $ZrI_{3.40}$ (IV) (λ Mo, анизотропное приближение, 701 отражение для I, 315 для II, 516 для III, 495 для IV, R_I 0,03, R_{II} 0,08, R_{III} 0,06, R_{IV} 0,06). Параметры гексагон. решеток I—IV соотв. составляют: a 6,383, 6,728, 7,298, 7,249, c 6,139, 6,299, 6,667, 6,673 Å, Z 2, ф. гр. $R\bar{6}_3/mcm$. Структуры I—IV построены из цепочек соединенных по граням ZrX_6 -октаэдров. В IV 53% октаэдрич. позиций заселе-

X. 1983, 19, 12

$ZrBr_3$, ZrI_3

ZrCl₃

ZrCl₃

1984

100: 166933q Synthesis of zirconium trichloride, zirconium dichloride, and zirconium difluoride: non-stoichiometry of zirconium difluoride. Basile, F.; Chassaing, E.; Lorthioir, G. (Cent. Etud. Chim. Metall., Cent. Natl. Rech. Sci., 94400 Vitry-sur-Seine, Fr.). *J. Less-Common Met.*, 1984, 98(1), 1-10 (Eng). ZrCl₃, ZrCl₂, and ZrF₂ were prepd. by 2 novel methods based on solid state diffusion in an autoclave and on reaction in molten baths. The compds. were characterized by physicochem. anal. and IR spectroscopy. Like ZrCl₂, ZrF₂ exhibits variations in stoichiometry and the range of compn. of ZrX_{2-x} (X = Cl, F) was approx. detd.

memog
nomenclature.

⊠ (+2) ZrCl₂, ● ZrF₂

C.A. 1984, 100, N 20

ZrCl₃

1982

2 Б431. Кристаллические структуры ZrX_3 ($X=Cl^-$, Br^- , I^-) и $ZrI_{3.40}$, синтезированные при низких температурах из расплавов галогенидов алюминия. Single-crystal structures of ZrX_3 ($X=Cl^-$, Br^- , I^-) and $ZrI_{3.40}$ synthesized in low-temperature aluminum halide melts. Larsen Edwin M., Wrazel Julie S., Hoard Laurence G. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 7, 2619—2624 (англ.)

Кристал.
структура

Проведено рентгеноструктурное исследование $ZrCl_3$ (I), $ZrBr_3$ (II), ZrI_3 (III), $ZrI_{3.40}$ (IV) (λ Mo, анизотропное приближение, 701 отражение для I, 315 для II, 516 для III, 495 для IV, R_I 0,03, R_{II} 0,08, R_{III} 0,06, R_{IV} 0,06). Параметры гексагон. решеток I—IV соотв. составляют: a 6,383, 6,728, 7,298, 7,249, c 6,139, 6,299, 6,667, 6,673 Å, Z 2, ф. гр. $R\bar{6}_3/mcm$. Структуры I—IV построены из цепочек соединенных по граням ZrX_6 -октаэдров. В IV 53% октаэдрич. позиций заселе-

X. 1983, 19, 12

$ZrBr_3$, ZrI_3

ны $Zr(3+)$ 35,25% — $Zr(4+)$ и 11,75% ваканты. Сверхструктурного упорядочения в IV не обнаружено. Межатомные расстояния в I—IV: $Zr-X$ 2,538—2,900, $Zr-Zr$ 3,069—3,336 Å. Октаэдры ZrX_6 вытянуты вдоль тройных осей в наибольшей степени для I и наименьшей для III и IV, что частично связано с уменьшением отталкивания металл—металл. Фазы I—IV обладают очень узкими областями гомогенности.

В. Б. Калинин



ZrCl₃

ZrCl₃

1984

100: 166933q Synthesis of zirconium trichloride, zirconium dichloride, and zirconium difluoride: non-stoichiometry of zirconium difluoride. Basile, F.; Chassaing, E.; Lorthioir, G. (Cent. Etud. Chim. Metall., Cent. Natl. Rech. Sci., 94400 Vitry-sur-Seine, Fr.). *J. Less-Common Met.* 1984, 98(1), 1-10 (Eng). ZrCl₃, ZrCl₂, and ZrF₂ were prepd. by 2 novel methods based on solid state diffusion in an autoclave and on reaction in molten baths. The compds. were characterized by physicochem. anal. and IR spectroscopy. Like ZrCl₂, ZrF₂ exhibits variations in stoichiometry and the range of compn. of ZrX_{2-x} (X = Cl, F) was approx. detd.

memog

synomona.

⊠ (+2) ZrCl₂, ● ZrF₂

C.A. 1984, 100, N 20

ZrCl₃

1984

17 Б3061. Синтезы ZrCl₃, ZrCl₂ и ZrF₂: нестехиометричность ZrF₂. Synthesis of ZrCl₃, ZrCl₂ and ZrF₂: non-stoichiometry of ZrF₂. Basile F., Chassaign E., Lorthioir G. «J. Less-Common Metals», 1984, 98, № 1, 1—10 (англ.)

Методами хим., рентгенофазового, ИК- и КР-спектроскопич., а также ЭПР-спектроскопич. анализа изучены продукты восстановления ZrCl₄ (I) и ZrF₄ (II) и окисления Zr. Показано, что при взаимодействии I со стехиометрич. кол-вом Zr в расплаве, содержащем 65,6 мол.% AlCl₃ (III) и 34,5 мол.% KCl (IV), при 280°С и длительности процесса 8 сут. в среде Ag с послед. промыванием тв. продукта жидк. III и затем ТГФ выделен ZrCl₃ (V) стехиометрич. состава. Образование V наблюдалось также при взаимодействии избытка I с порошкообразным Zr в автоклаве при 400°С (нагревание проводили в течение 4 сут. с последующей конденсацией I при охлаждении). Лучшим способом синтеза ZrCl₂ (VI) признано нагревание стехиометрич.

Синтез

Х. 1984, 19, N 17

смеси I с Zr в расплаве, содержащем 42 мол.% IV и 58 мол.% LiCl при 550° С в течение 5 сут. и непрерывном барботировании Ag. Окисление Zr до VI м. б. проведено с помощью HgCl₂, избыток к-рого с Zr рекомендовано выдерживать в запаянной кварц. ампуле при 500° С, а остатки и образовавшуюся Hg конденсировать в отдельной зоне ампулы. Р-ции I с Zr в автоклаве (6 сут) и I с ZnCl в вакууме (8 сут.) при 600° С приводят к получению смеси продуктов состава ZnCl_{2-x}. Они имели, в отличие от коричн. VI, оранжев. ($x < 0$) или черн. ($x > 0$) окраску. Стехиометрич. смесь Zr и II в эквимол. расплаве KF и LiF при 550° С в условиях барботирования Ag за 5 сут. переходила в ZrF₂. Попытки выделить это в-во р-цией смеси Zr и II в автоклаве при 700° С безуспешны. В то же время в потоке Ag при 700° и длительности 8 сут. получена смесь продуктов, имевших цвет от желто-золотистого до черн. и состава ZrF_{2-x} ($1 > x > 0$). Э. Г. Раков

алла.
 SiO₂.

ZrCl₃ (κ, 2)

1984

Pankratz L.B.,

m. p.
298.15
2000K

U.S. Bureau of Mines,
Bull. 674, P. 790.

790

ZrCl₃

1984

102: 101475p Enthalpy of formation of zirconium trichloride. Prokopenko, I. V.; Smolyar, M. I.; Troyanov, S. I.; Efimov, M. E. (USSR). *Probl. Kalorimetrii i Khim. Termodinam. Dokl. na 10 Vses. Konf., 12-14 Iyunya, 1984. N, Chernogolovka 1984, 1(Ch 1), 137-9* (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* 1984, Abstr. No. 23B3036. Title only translated.

$\Delta_f H^\circ$

C. A. 1985, 102, N 12

ZrCl₃

1984

23 Б3036. Энтальпия образования трихлорида циркония. Прокопенко И. В., Смоляр М. И., Троянов С. И., Ефимов М. Е. «Пробл. калориметрии и хим. термодинам. Докл. на 10 Всес. конф., 12—14 июня, 1984. Т. 1. Ч. 1. Н». Черноголовка, 1984, 137—139

Из измерений энтальпий р-ций р-рения $ZrCl_3$ (I) и $ZrCl_4$ (II) в 3 н. HCl = к-те для р-ции I (тв.) + HCl (р-р) = II (тв.) + 0,5H₂ (газ) получено $\Delta H^\circ = -61,21 \pm \pm 0,93$ кДж/моль. С использованием лит. данных для станд. энтальпии образования тв. I найдено $\Delta H_{298}^\circ = -755,3 \pm 1,5$ кДж/моль. А. С. Гузей

ΔH_f° ;

X. 1984, 19, N 23

ZrCl₃

1985

18 Б3035 Деп. Теплоемкость трихлорида циркония в интервале температур 7,01—312 К. Прокопенко И. В., Березовский Г. А., Пауков И. Е., Цирельников В. И. «Материалы 8 Конф. мол. ученых Ун-та дружбы народов: Мат., физ., химия, Москва, 19—23 февр., 1985. Ч. 2». М., 1985, 134—137. Библиогр. 5 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 29 мая 1985 г., № 3714—85 Деп.)

(ср)

С использованием вакуумного адиабатич. калориметра измерена теплоемкость трихлорида циркония в широком интервале т-р. На основе полученных данных рассчитаны станд. значения энтропии, разности энтальпий и приведенной энергии Гиббса; $C_p^\circ(298,15) = 92,91 \pm 0,18$ Дж/моль К, $\Phi^\circ(298,15) = 73,22 \pm 0,15$ Дж/моль К, $S^\circ(298,15) = 137,75 \pm 0,28$ Дж/моль К и $H^\circ(298,15) - H^\circ(0) = 19\,240 \pm$ Дж/моль К. Автореферат

Х. 1985, 19, N 18.

Л2 У3 (К)

1986

Березовский Г. А., Тироко-
немко И. В. и др.,

ХІ Всесоюзная конференция по
калориметрии и химической
термодинамике, Новосибирск,
1986. Тезисы докладов, ч. II,
3-4, 99-100.

Ср;

ZrCl₃

от 24207

1986

23 Б3025. Термодинамические свойства трихлорида циркония в интервале 7—312 К. Березовский Г. А., Пауков И. Е., Прокопенко И. В., Суховой К. С., Троянов С. И., Цирельников В. И. «Ж. физ. химии», 1986, 60, № 6, 1563—1565

В вакуумном адиабатич. калориметре измерена теплоемкость C_p ZrCl₃ (I) (индивидуальная фаза стехиометрич. состава) в интервале от гелиевых до комн. т-р. Приведены таблицы эксперим. и выровненных C_p . Для

станд. условий получено: $C_p^\circ(298,15 \text{ K}) = (92,91 \pm \pm 0,15) \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, $S^\circ(298,15 \text{ K}) = (137,6 \pm 0,3) \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, $H^\circ(298,15 \text{ K}) - H^\circ(0) = (19240 \pm 40) \text{ Дж/моль}$.

Автореферат

C_p ;

х. 1986, 19, N 23.

ZrCl₃

От 24207

1986

10 E391. Термодинамические свойства трихлорида циркония в интервале 7—312 К. Березовский Г. А., Пауков И. Е., Прокопенко И. В., Суховей К. С., Троянов С. И., Цирельников В. П. «Ж. физ. химии», 1986, 60, № 6, 1563—1565

Измерена теплоемкость трихлорида циркония при низких т-рах. На основе полученных эксперим. данных рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса при стандартных условиях. Резюме

Ср;

ср. 1986, 18, N 10

ZrCl₃

(Im. 24207)

1986

105: 67625n Thermodynamic properties of zirconium trichloride at 7-312 K. Berezovskii, G. A.; Paukov, I. E.; Prokopenko, I. V.; Sukhovei, K. S.; Troyanov, S. I.; Tsirel'nikov, V. I. (Inst. Neorg. Khim., Novosibirsk, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1986, 60(6), 1563-5 (Russ). Low temp. heat capacities of ZrCl₃ were measured in a vacuum adiabatic calorimeter with periodic heat input. At 298.15 K $C_p^\circ = 92.91 \pm 0.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^\circ = 137.6 \pm 0.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $(\Delta G^\circ/T) = 73.00 \pm 0.15$, and $H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0) = 19240 \pm 40 \text{ J mol}^{-1}$.

($C_p, S^\circ, H^\circ - H_0$)

C.A. 1986, 105, N8

ZrCl₃

ОМ-26370, 2584/1987

17 Б3023. Термодинамические свойства хлоридов циркония. I. Стандартная молярная энтальпия образования, низкотемпературная теплоемкость, стандартная молярная энтропия и стандартная молярная энергия Гиббса образования трихлорида циркония. Thermodynamic properties of zirconium chlorides. I. The standard molar enthalpy of formation, the low-temperature heat capacity, the standard molar entropy, and the standard molar Gibbs energy of formation of zirconium trichloride. Efimov M. E., Prokopenko L. V., Tsirelnikov V. I., Troyanov S. I., Medvedev V. A., Berezovskii G. A., Paukov I. E. «J. Chem. Thermodyn.», 1987, 19, № 4, 353—358 (англ.)

$\Delta H_f^\circ, C_p$

В изопериболич. калориметре LKB-8700 измерены энтальпии р-ций ZrCl₃ (I) и ZrCl₄ (II) с 3 М HCl-к-той. Для энтальпии результатирующей р-ции I(cr) + HCl(слн, 17.06 H₂O) = II(cr) + 0,5 H₂(g) получено $\Delta_r H^\circ$

X. 1987, 19, № 17

$(298,15 \text{ К}) = -62,6 \pm 2,7 \text{ кДж/моль}$, откуда $\Delta_f H^\circ(\text{I, сг, } 298,15 \text{ К}) = -753,9 \pm 3,0 \text{ кДж/моль}$. Низкот-рная тепло-
 емкость I измерена в интервале 7—312 К. Термодина-
 мич. функции табулированы с шагом 5—10 К. При
 298,15 К они составили: $C_p^\circ = 92,871 \pm 0,089$, $S^\circ =$
 $= 137,50 \pm 0,28 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 19,239 \pm 0,029$
 и $\Delta_f G^\circ = -685,0 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}$. А. С. Гузей

$ZrCl_3(K)$

Om. 26370,
25847

1987

106: 221310k Thermodynamic properties of zirconium chlorides. I. The standard molar enthalpy of formation, the low-temperature heat capacity, the standard molar entropy, and the standard molar Gibbs energy of formation of zirconium trichloride. Efimov, M. E.; Prokopenko, I. V.; Tsirelnikov, V. I.; Troyanov, S. I.; Medvedev, V. A.; Berezovskii, G. A.; Paukov, I. E. (Inst. High Temp., 127412 Moscow, USSR). *J. Chem. Thermodyn.* 1987, 19(4), 353-8 (Eng). The heats of the reactions of $ZrCl_3(c)$ and of $ZrCl_4(c)$ with 3 mol/dm³ HCl soln. were measured in an isoperibol calorimeter. From the enthalpy change of the reaction, $\Delta_f H^\circ_m (ZrCl_3, c, 298.15 K) = -753.9 \pm 3.0$ kJ/mol. Heat-capacity measurements between 7 and 312 K were performed on a pure sample of $ZrCl_3(c)$. The std. molar thermodyn. quantities are reported.

$C_p, S^\circ, \Delta_f H^\circ$

(4) $ZrCl_4(K)$

C.A. 1987, 106, N26

1987

Зр Цз(К) Трокопемко И.В.,

Автореферат диссертации
на соискание ученой степе-
ни К.Х.Н., Москва, 1987.

Д.Х.,
термод.
ф-ии

Термодинамич. св-ва
Хлоридов циркония.