

Zr - F

VII-5796

1949

$Zr(A)_n^{4-n}$ (p-p; H_2O); 29e $A = F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$

Connick R.E., McVey W.H.,

J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3182



B.

Zr F₂ (up)

Rossini & p
NBS, Circ 500

1952

Zr F₃ (up)

Zr F₄ (up)

Al₂g_g Zr F₂ (up) = -230

Al₂g_g Zr F₃ (up) = -350

Al₂g_g Zr F₄ (up) = -445

Source is

Al₂

Brewer et al.

Unpublished data, University of
California, ● Berkeley, California

1957

Tr-proo-
pugn-
bessowb.

Carlson C.V.

J. Electr. Soc.

1957, 104, N1, 51

Вопросы математического управления
и теории восстановления их
процессов.



22 Fx

Буслаев Ю. А.

1958

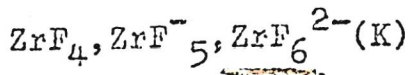
(72) № 2 Та-
гитериды

Авториз. дил. канд. экон.
Н., ИИ-и общ. и экон. наук.
осн. АИ ССР, М., 1958.
Исследование фторидов
кислот, нитратов и танин,
а в связи с их взаимодей-
ствием со фтористыми
соединениями.

X-59-9-307832



VII 665 1962



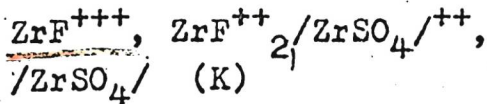
Буслаев Ю.А.

Константы нестойкости комплексных фторидов
циркония.

Ж.неорганич.химии, 1962, 7, №5, 1204-6.

Est/orig.

RX., 1963, 3B37 Ja



VII 951 / 1963

Ahrland S., Karipides D.,
Noran B.

Acta Chem. Scand., 1963, 17, 411-24

The fluoride and sulfate complexes
of Zr(IV).

ECTE W. H.

M, .. F CA., 1963, 59, N4, 3518b

Zr F³⁺

A-1461

1969

Комплексы - водные растворы

Zr, Hf, 64 езд.

Салетка R.

Chem. listy, 1964, 58, №3, 349-376

B

всего ф.к.

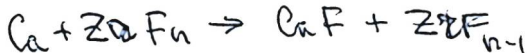
CA, 1964, 60, №11, 12711g

Zr + F

Muzad E., Hildenbrand D.L.
JChPh, 1966, 45, 4751

1966

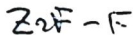
uph
Shf298



$\text{ZrF}_4 - 400, 2 \pm 0,5$ $D(\text{ZrF}_3 - \text{F}) = 156 \pm 5$

298K

(no Wiederh.
- dyesouht.) $D(\text{ZrF}_2 - \text{F}) = 141 \pm 5$



176



148

} overen rfnunaw

$$\frac{D(\text{MF})}{D(\text{MF}_2)} = 0,46$$

111-5016-111
ov. 409; 391-305-111

ZrF_2^+
 ZrF_3^+

22835r Mass-spectrometric study of the thermodynamic properties of Zr-F species. Edmond Murad and Donald L. Hildenbrand (Philco Corp., Newport Beach, Calif.). *J. Chem. Phys.* 45(12), 4751-2(1966)(Eng). A mixt. of CaF_2 and Zr was heated at $1630-741^\circ$, and the mass spectrum of the effusing vapor was taken. The following ions were identified: Ca^+ , CaF^+ , ZrF_2^+ , and ZrF_3^+ . The appearance potentials of these ions and the ion intensities were measured. Equil. consts. and 3rd-law heats of reaction were calcd.

BGJN

1966

409

111-5015-VII
B99-3105-68

C.A. 1967. 66.6



Zr F_n

VII-76

1967

53976h The fluoride complexes of zirconium(IV). A potentiometric investigation. Bertil Noren (Univ. Lund, Swed.). *Acta Chem. Scand.* 21(9), 2457-62(1967)(Eng). The fluoride complexes formed by Zr(IV) were studied by means of potentiometric measurements (using the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ electrode). The stability consts., K_n^* for the complex equil., $\text{ZrF}_{(n-1)} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{ZrF}_n + \text{H}^+$, where $2 \leq n \leq 6$, were detd. The results refer to 4M HClO_4 , and a temp. of 20°. RCMW

Kc

C.A. 1968. 68. 12

Zr F_x

VII-76

1984

фторидные
комплексы

13 В74. Фторидные комплексы четырехвалентного циркония. Потенциометрическое исследование. Noren Bartil. The fluoride complexes of zirconium. (IV). A potentiometric investigation. «Acta chem. scand.», 1967, 21, № 9, 2457—2462 (англ.)

Из результатов потенциометрич. исследования образования фторидных комплексов Zr (4+) при $20,00 \pm 0,05^\circ$ в 4,00 М HClO₄, выполненных с использованием Fe²⁺/Fe³⁺-электрода, вычислены следующие значения констант равновесия процессов, аналогичных исследован-ным для Hf (4+) (См. реф. 13В72): $K_2^* = (2,6 \pm 0,5) \cdot 10^4$, $K_3^* = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$, $K_4^* = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$, $K_5^* = (0,34 \pm 0,06) \cdot 10^2$ и $K_6^* = 2 \pm 1$. Сопоставлены значения K_n^* для фторидных комплексов Zr (4+) и Hf (4+). И. Г. Рысс

X. 1988. 13

TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} (кр)

7 VII 144

1967

Портнев Н.А., Москальчиков И.А., Булюев Ю.А.

Узб. хим. ин., 1967, №6, 21-23

Изучение фторидных комплексов титана с
циркония в летучем ионном обмене.

РНИ Хим., 1968

12 В 74

В. Д. У. (ор)

6

Zr F³⁺

Zr F₂²⁺

VII-3456

1969

2:В70. Исследование комплексообразования Lг(IV) с фтор-ионом в растворах HClO₄ и HNO₃ методом ионного обмена. Крылов В. Н., Комаров Е. В., Пушкинков М. Ф. «Радиохимия», 1969, 11, № 4, 460—462

Изучено комплексообразование Zr(4+) с фтор-ионом в р-рах HClO₄ и HNO₃ (2 и 1 М). Рассчитаны константы образования комплексов ZrF³⁺ и ZrF₂²⁺. Отмечено, что сорбция катионных комплексов ионитом затрудняет расчет констант образования высших комплексных фторидов Zr(4+) методом ионного обмена. Резюме

X. 1970. 2

ZrF₄ originally by B. U. 1970.
Виреьников, (ИГУ, Кимовск)
Poster N. 6. et al.

(AHf) Final Technical Report
AD - 715 567 31 august 1970
(Do) Thermodynamic properties of
propellant combustion
products.

Mass spectrometric study
of the thermodynamic properties
of gaseous ZrF₄. Appendix 4 (4-1-4-8)

1972

✓ 4 Б734. Термодинамический анализ реакций фторирования двуокиси циркония. Коцарь М. Л., Селезнев В. П., Судариков Б. Н., Громов Б. В. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», 1972, вып. 71, 73—76

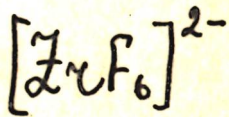
Произведен расчет термодинамич. функций (ΔH_T^0 и ΔG_T^0) в интервале т-р 298—1100° К для р-ций фторирования $ZrO_{2(к)} + 4HF_{(г)} = ZrF_{4(к)} + 2H_2O_{(г)}$ (1); $ZrO_{2(к)} + 2HF_{(г)} = ZrOF_{2(к)} + H_2O_{(г)}$ (2); $ZrOF_{2(к)} + 2HF_{(г)} = ZrF_{4(к)} + H_2O_{(г)}$ (3); $ZrO_{2(к)} + 2F_{2(г)} = ZrF_{4(к)} + O_{2(г)}$ (4); $ZrO_{2(к)} + F_{2(г)} = ZrOF_{2(к)} + 0,5O_{2(г)}$ (5); $ZrOF_{2(к)} + F_{2(г)} = ZrF_{4(к)} + 0,5O_{2(г)}$ (6); $ZrO_{2(к)} + ZrF_{4(к)} = 2ZrOF_{2(к)}$ (7). При т-рах 298 и 1100° К ΔH_T^0 и ΔG_T^0 равны для (1) —51,695; —49,491; —32,954; +16,612, для (2) —30,40, —; —21,90; +0,84, для (3) —21,30; —; —11,00; +16,60, для (4) —195,300; —192,197; —184,886; —159,128, для (5) —102,20; —; —97,93; —86,33, для (6) —93,10; —; —87,00; —70,60, для (7) —9,10; —; —10,90; —15,70 ккал/моль, соответственно.

Б. Г. Пожарский

Х. 1973. №4

 ZrF_4 ZrF_2

кр.



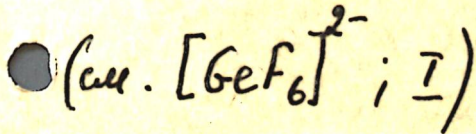
Parpier N. A.

1972

"Uzb. Khim. Zh",

1972, 16 (6), 17-23.

(Коспая.)



$[ZrF_6]^{2-}$, $[MoO_2F_4]^{2-}$, HfF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , VOF_4^- , GeF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , $MoO_2F_3^-$ (кр) 1974
ХТУ-6504

Парпиев Н.А., Масленников И.А., Абдуллаева Х.С

Исследование фторидных комплексов некоторых элементов физико-химическими методами.

В Сб, "Химия и химическая технология редких и цветных металлов", Ташкент, изд-во "Фан" Уз.ССР, 1974, стр. 39-46.

ZrFu⁴⁻¹²

от. 17237

1976

Васильев В. П. и др.

Ж. Неорг. хим. 1976, 21,

N 12, 3314-18.

(ΔG , ΔH_{aq} ,
 ΔH°)



(сст. ZrCl₄, I)

L4 F3

L4 F4

1977

Barkin J. et al

~~v. I; p. 893, 895~~

v. II; p. 847, 848

298-1468(m)

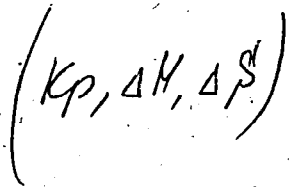
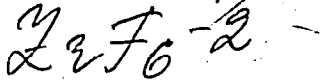
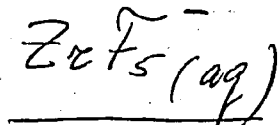
1468-2000(2)

298-1179(m)

1179-2000(c)

cm. AG-I

1977



Конуринка Г. А.

Дисс. на соиск. уч.
ст. К. Х. Н.

139-XVII-3051

1978

ZrF₅ -

ZrF₆²⁻

3

ΔH ; ср

16 Б1744. Температурная зависимость термодинамических характеристик реакций образования фторидных комплексов циркония и гафния в растворе. Козловский Е. В., Васильев В. П., Кокуркина Г. Л. «5-ый Всес. симпоз. по химии неорган. фторидов, Днепропетровск, 1978». М., 1978, 140

Калориметрически измерены энтальпии р-рения крист. хлоридов Zr и Hf в водн. р-рах HF при т-рах 15, 25 и 35°. С использованием лит. $K_{уст}$ F-комплексов и ΔH р-рения хлоридов до гидратированных ионов рассчитаны станд. ΔH и ΔC_p в р-циях $M^{4+} + nF^- = MF_n^{4-n}$, где $M = Zr, Hf$; $n = 5$ и 6. При 25° ΔH (ккал/моль) $(ZrF_5^-) = 2,3 \pm 0,7$ (3,0); $(ZrF_6^{2-}) = 5,6 \pm 0,6$ (0,8); $(HfF_5^-) = 3,0 \pm 0,5$ (3,0); $(HfF_6^{2-}) = 5,9 \pm 0,6$ (0,8) в скобках — отклонения с учетом ошибок в значениях $K_{уст}$. С ростом т-ры ΔH увеличиваются. ΔC_p не зависят от т-ры и равны 180 ± 20 ккал/моль·град для MF_5^- , 210 ± 20 для ZrF_6^{2-} и 200 ± 20 для HfF_6^{2-} . Л. В. Арсеенков

18

(+1)

л. 1978 л 16

Zr - F (координаты) BCP-XVII-205/ 1978

Hf - F (координаты) 89: 205140c Temperature dependence of thermodynamic characteristics of the formation of zirconium and hafnium fluoro complexes in a solution. Kozlovskii, E. V.; Vasil'ev, V. P.; Kokurina, G. L. (USSR). 5-I Vses. Simpoz. po Khimii Neorgan. Floridov, Dnepropetrovsk. 1978, 1978, 140 (Russ). From Ref. Zh., Khim. 1978, Abstr. No. 16B1744. Title only translated.

перевод.
сб-ба

(+1) ☒

С. А. 1978, 89, 124

Fraps u ero coegueruus

1980

ZrFx

92: 190465a Fluorine compounds, inorganic - zirconium.
Meshri, D. T. (Ozark-Mahoning Co., Tulsa, OK USA). *Kirk-Othmer
En cycl. Chem. Technol.*, 3rd Ed. 1980, 10, 827-8 (Eng).
Edited by Grayson, Martin; Eckroth, David. Wiley: New York,
N. Y. A review with 18 refs. on ZrF_2 , ZrF_3 , ZrF_4 , and
fluorozirconates.

CA 1980 92 N 22

ZrF_5^-

Omniuk 11704

-1981

Sidorov L. N., et al.

$(\Delta H_f; Ae^-)$

Int. J. Mass Spectrom.
and Ion Phys., 1981, 39,
311-325

Propaganda Iz

1981

Hildenbrand D. L.,
et al.

rep. serv.
cb-ha

Gov. Rep. Announce.
Index (U.S.) 1981, 81 (16),
3265.

(see Propaganda No; I)

ZrF_5^- Оммуна 12172 1981.

Скокан Е. В., угр.

(ΔHf) ж. груз. хим. 1981, 55,
1871-73.

(ср. SeF_4^- ; I)

ZrF₅ - *отт. 15263* 1982

4 Б875. Масс-спектрометрическое определение энтальпии диссоциации на нейтральные и заряженные продукты комплексных молекул фторидов в газовой фазе. VI. Энтальпия образования ZrF₅⁻. Mass spectrometric determination of the enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. VI. Enthalpy of formation of ZrF₅⁻. Skokan E. V., Sorokin I. D., Sidorov L. N., Nikitin M. I. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1982, 43, № 4, 309—325 (англ.)

ΔH_f ;

С помощью масс-спектрометра, оборудованного эффузионной ячейкой, измерены константы равновесия газопазных р-ций $\text{AlF}_3 + \text{ZrF}_5^- = \text{ZrF}_4 + \text{AlF}_4^-$ (1) и $\text{Zr}_2\text{F}_9^- = \text{ZrF}_4 + \text{ZrF}_5^-$ (2). По 3-му закону рассчитаны ΔH°_{298} (1) = $-22,1 \pm 0,7$ ккал/моль и ΔH°_{298} (2) = $51,2 \pm 1,0$ ккал/моль. С привлечением лит. данных вычислены $\Delta H^\circ_{298} = -98,1 \pm 3,4$ ккал/моль для газопазной р-ции:

X. 1983, 19, N 4

$\text{ZrF}_4 + \text{F}^- = \text{ZrF}_5^-$ и $-\Delta H^\circ_{298}$ образования ZrF_5^-
 $(559,2 \pm 3,4 \text{ ккал/моль})$ и Zr_2F_9^- $(1010,4 \pm 3,6 \text{ ккал/моль})$.
 На основе проведенных оценок структуры и молек. по-
 стоянных рассчитаны функции свободной энергии и
 $H^\circ_{\text{т}} - H^\circ_{298}$ молекул MZrF_5 . Это позволило пересмот-
 реть лит. данные по ΔH°_{298} обр. (MZrF_5) и по ΔH°_{298}
 газофазных р-ций $\text{MZrF}_5 = \text{MF} + \text{ZrF}_4$ (3) и $\text{MZrF}_5 =$
 $= \text{M}^+ + \text{ZrF}_5^-$ (4). Рекомендованы след. величины
 ΔH°_{298} (3), ΔH°_{298} (4) и ΔH°_{298} обр. (в ккал/моль):
 $56,7 \pm 1,4$, $143,2$ и $538,2 \pm 3,7$ для $\text{M} = \text{Li}$; $61,7 \pm 1,8$, $117,7$
 и $531,1 \pm 2,1$ для $\text{M} = \text{Na}$, $63,3 \pm 1,3$, $105,1$ и $541,4 \pm 1,7$
 для $\text{M} = \text{K}$; $62,4 \pm 1,7$, $100,0$ и $542,1 \pm 2,0$ для $\text{M} = \text{Rb}$;
 $59,9 \pm 1,0$, $94,0$ и $545,1 \pm 1,5$ ккал/моль для $\text{M} = \text{Cs}$. Пе-
 ресмотрены также величины $-\Delta H^\circ_{298}$ обр. MAlF_4 и
 предложены след.: $441,4$ для $\text{M} = \text{Li}$, $441,3$ для $\text{M} = \text{Na}$,
 $453,5$ для $\text{M} = \text{K}$, $455,0$ для $\text{M} = \text{Rb}$, $460,7$ для $\text{M} = \text{Cs}$.
 В. В. Чепик

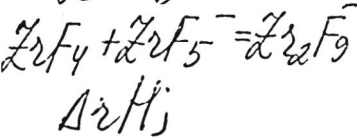
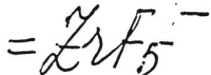
Zr_2F_9

1983

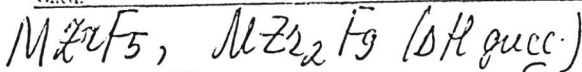
Скокан Е. В., Микитин
М. И. и др.

Кр, ΔH_v ; НС. физ. химии, 1983,
57, № 9, 2177-2181.

(см. ZrF_4 ; I)



97:189075v Mass spectrometric determination of the enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. VI. Enthalpy of formation of pentafluorozirconate (ZrF_5^-). Skokan, E. V.; Sorokin, I. D.; Siderov, L. N.; Nikitin, M. I. (Dep. Chem., Moscow State Univ., 117234 Moscow, USSR). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1982, 13(4), 309-25 (Eng). Effusion and mass spectroscopic methods were used to study the ion/mol. equil. involving neg ions ZrF_5^- and Zr_2F_9^- . The heats of the reactions: $\text{ZrF}_4 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_5^-$ and $\text{ZrF}_4 + \text{ZrF}_5^- \rightleftharpoons \text{Zr}_2\text{F}_9^-$ were detd. at 298.15 K. from which the heats of formation were derived. By using these values and information from the literature, heats of formation and mol. consts. were estd. for MZrF_5 and MZr_2F_9 (M is an alkali metal) and their heats of disocn. into ions were calcd.



c.A. 1982, 97, N 22

M-usemerson
meman

ZrF_5^-

1983

Скокам Е. В., Микитен
М. И. и др.

$Kp, \Delta H_v;$

ЖС. физ. химия, 1983,
57, №9, 2177-2181.

(см. ZrF_4 ; I)

З2F5(1) СКОКАМ Е.В., 1984

Масс-спектрометр. определение
эмтальный образования отрицат.
ионов и активностей компонентов
в системах на основе тет-
рафторидов циркония, гафния,
Кр, Δ и Н, тория, урана.

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата хим. наук,
Москва, МГУ, 1984.

$Zr_2F_9^{2-}$

Скокан Е.В., 1984

Kr, O_4H_2

Масс-спектрометр. определение
энталпий образования трихлоридов
и активностей компонентов
в сетевых на основе тетра-
фторидов циркония, гафния,
тория, урана.

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата
техн. наук.

МДУ, Москва,
МГУ, 1984.

1986

З2Ф5(2) Сидоров Л. М., Борщев-
ский Л. Я.,

Исследование структуры и
энергетики молекул.

Кр, Д2Н; Межвузовский сборник на-
учных трудов Ивановского
химико-технологич. инстит-
ута, ● Иваново, 1986,
98-113. (есть в картотеке) 8-113

$ZrF_5 \cdot H_3O \cdot 2H_2O$

1988

8 Б2040. Кристаллические структуры $ZrF_5 \cdot H_2O \cdot 2H_2O$ и $ZrF_5 \cdot H_3O \cdot H_2O$. Structures of oxonium pentafluorozirconate mono- and dihydrates / Charpin P., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Lambard J. // Acta crystallogr. C.— 1988.— 44, № 10.— С. 1698—1701.— Англ.

Проведен РСТА моно- и дигидрата: $ZrF_5 \cdot H_3O \cdot 2H_2O$ (I) — монокл.: a 10,171, b 6,603, c 18,156 Å, β 106,29°, Z 8, ф. гр. $C2$, R 0,045, 977 отражений; $ZrF_5 \cdot H_3O \cdot H_2O$ (II) — ромбич.: a 6,620, b 9,858, c 8,066 Å, Z 4, ф. гр. $Cmmm$, R 0,022, 323 отражения. В I и II выделены двумерные сетки из $(ZrF_5)_\infty^n$, связанные ионами оксония и молекулами H_2O с помощью связей типа $OH \dots O$ и $O-H \dots F$. Принципиальное различие между I и II (обладающими практически идентичными ZrF_5^n -слоями) заключено в их различных упаковках и в изменении схемы Н-связей. В слое атомы Zr в локальном окружении содержат 8 атомов F, из них 6 — участвуют в формировании связей с 3 соседними атомами Zr, 2 др. — в образовании Н-связей.

Г. Д. Илюшин

X. 1989, № 8

ZrF₃

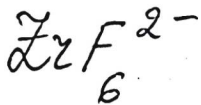
HfF₃, ThF₃,
Uf₃

(43)

X. 1990, N 14

14 Б3050. Калориметрическое изучение моноядерных фторидных комплексов четырехвалентных циркония, гафния, тория и урана. A calorimetric study of the mononuclear fluoride complexes of zirconium(IV), hafnium(IV), thorium(IV) and uranium(IV) / Åhrland Sten, Hefter Glenn, Norén Bertil // Acta chem. scand.— 1990. — 44, № 1.— С. 1—7.— Англ.

На основе данных калориметрич. ТТ и лит. данных найдены константы равновесий и величины энтальпий процессов $MF_{n-1}^{4-n+1} + HF \rightleftharpoons MF_n^{4-n} + H^+$, $n=1-4$ для $M=Zr^{4+}$, Hf^{4+} , Th^{4+} и U^{4+} в р-ре $4M HClO_4$ при $25^\circ C$. Значения $-\Delta_r H$ (кДж/моль) и $\Delta_r S$ (Дж/моль·К) составили соотв. для Zr^{4+} при $n=1$ 5,6 и 163, $n=2$ 4,9 и 134, $n=3$ -0,7 и 127, $n=4$ 10 и 76; для Hf $n=1$ 3,3 и 162, $n=2$ 3,1 и 135, $n=3$ -3,1 и 136, $n=4$ 15,5 и 57; Th $n=1$ 2,4 и 149, $n=2$ 0,9 и 120; для U $n=1$ 5,6 и 154, $n=2$ -2,1 и 136, $n=3$ -4 и 119. Отмечено, что тепловые эффекты процессов не велики. Значительный энтропийный вклад в стабильность образующихся комплексов при $n=1-3$ связан с дегидратацией ионов в процессе комплексообразования. Величины $\Delta_r S$ сопоставлены с величинами радиусов и зарядов изученных ионов и ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , VO^{2+} и UO^{2+} .
Ж. Г. Василенко



1994

Rak J., Gutowski M.,
et al.

u.n.,
m.x.

J. Chem. Phys. 1994,

100 (8), 5810-20.

(see ZrCl_6^{2-} ; III)

Proprietary
Name

1997

(G)

127: 165420r Heat capacity of glass-forming fluorozirconates. Lin, I-Ching; Navrotsky, Alexandra (Princeton Materials Institute and Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, NJ 08544 USA). *J. Non-Cryst. Solids* 1997, 215(2,3), 125-133 (Eng), Elsevier. Heat capacities of fluorozirconates between 25 and 800°C have been detd. by differential scanning calorimetry (DSC) and transposed-temp.-drop calorimetry. Heat capacities of glasses are relatively similar, while the heat capacities of melts are more distinct among different compns. in the superliquidus range. The av. heat capacity between the glass transition temp. (T_g) and the liquidus temp. (T_l) has a value close to the heat capacity of the supercooled liq. just above T_g , but is higher than the heat capacity of high-temp. melts. Therefore, the fluorozirconate exhibits an increased heat capacity in the T_g - T_l interval. The region of high heat capacity is related to the restructuring in the supercooled liq. regime. This behavior supports our previous study which suggests a substantial structural change from melt to glass. The restructuring gives excess contributions to heat capacity, enthalpy, and entropy and allows the supercooled liq. to significantly lower its free energy (relative to one which does not change structural state), resulting in a diminished thermodyn. driving force for crystn. Glass formation in fluorozirconates is not only controlled by kinetics but also assisted by restructuring thermodyn.

C. A. 1997, 127, N 12