

$\text{Tr} \pm n$

1900

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Tm) VI-1402

$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Zr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  
Dietz, Funk, Wrochem, Myliu.

1. Wiss. abhand. physikatech. Reichsanstalt 3,  
428(1900).

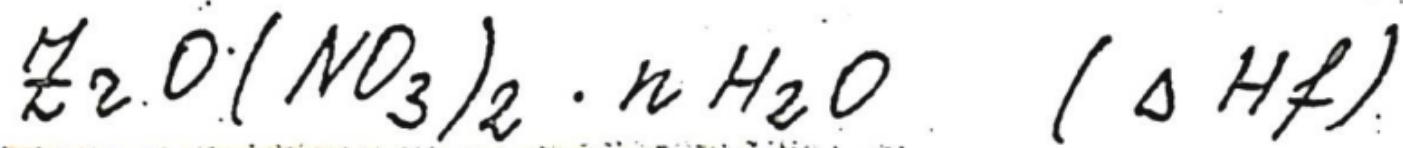
F

Be

Circ. 500

VII 2972

1918



Chauvenet and Nicolle

1. Compt. rend., 1918, 166, 781.

size. 500

M.  
hem & size

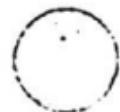
VII-5796

1949

$Zn(A)_n^{4-n}$  (p-p; H<sub>2</sub>O); see A = F<sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>; N<sub>3</sub><sup>-</sup>; S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Connick R.E., McEvoy W.H.,

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

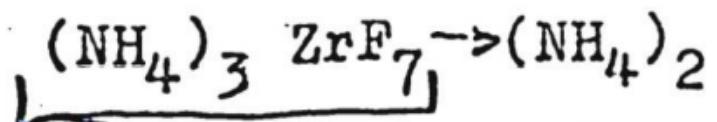


B.

Mr-Na      Fulbringer L.A., Andrew R.F. 1949  
Trans. Electr. Soc.  
1949, 26, 364

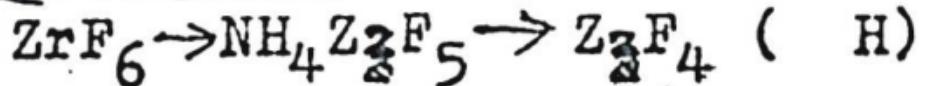
W.H. Jones  
1949

~~Mr-Na~~ Pseudobinary  $\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Cr?}, \text{Ta}$  e  $\text{Cr}, \text{Ni}, \text{H}_2$   
open porousness. T-pax



Bp-VI 934

1952



Haendler H.M., Wheeler C.M., Jr,  
Robinson D.W.

J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2352-3

"The thermal decomposition of ammonium heptafluorozirconate (IV)".

M,

E.A.T. 1952, 856 d

VII 2715 1957

Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>,  
Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, /Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>/,  
/Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>/<sup>2-</sup>, ZrCl<sub>3</sub><sup>3+</sup>, ZrCl<sub>2</sub><sup>2+</sup>,  
ZrCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, ZrCl<sub>4</sub> (Кс)

Соловкин А.С.

Ж.неорган.химии, 1957, 2, №3, 6II-22.

Определение констант гидролиза и констант комплексообразования

с нитрат- и хлор-ионами методами экстракц

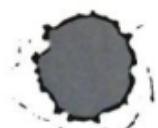
RX., 1957, 76809 Ja

VII - 1564

1958

Zr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Zr NO<sub>3</sub><sup>3+</sup> /ρ·ρ, KClO<sub>4</sub>  
(K<sub>P</sub>)

Парашокова В.И., Сергеев А.Н.,  
Ж. неоргик. химии, 1958, 3, 215



B

Z<sub>2</sub>NO<sub>3</sub><sup>3+</sup>, Z<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (P-P, HClO<sub>4</sub>) / K91  
VII-1564 1958

Карашкова В.И., Сергеев А.Н.,

М. неопр2АН. Херсонес,

1958, 3, 215-221

B

$\text{Zr}(\text{VO}_3)_4$ . Окислительная обработка  
нанесена изотермическим  $\text{ZrO}_2$ . 1960

Комисарова Н.Н., Смирнов А.П.

Брагинская З.А.

И. исправ. осенью 1960, № 7,  
1413

вернувшись из поездки  $\text{Zr}(\text{VO}_3)_4$ .

на  $\text{ZrO}_2$

$Zr(NO_3)_4$  Field B.O., Hardy C.J. 1962

Proc. Chem. Soc 1962, 76

Europat zirconoborosilicato y titanato  
- nobre simple coagulacion

en Zr-N-enriquecidas

1962

Zr  
оксипротризид  
Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>

1Б238. Структура и свойства фаз, образованных в процессе взаимодействия аммиака и  $ZrO_2$ . Gilles Jean-Claude, Collongues Robert. Sur la structure et les propriétés des phases formées au cours de l'action de l'ammoniac sur la zircone. «C. r. Acad. sci.», 1962, 254, № 6, 1084—1086 (франц.)

Уточнены условия образования, структура и основные свойства оксипротризидов Zr. При нагревании  $ZrO_2$  в токе  $NH_3$  при  $950^\circ$  в течение нескольких часов наблюдалась образование  $\beta$ -фазы белого цвета состава  $Zr_7O_8N_4$ . Порошковые граммы этой фазы могут быть интерпретированы в предположении существования ромбической ячейки с параметрами:  $a = 6,246 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99^\circ 35'$ . При более длительном нагревании этой фазы при  $950^\circ$  появляется новая  $\gamma$ -фаза состава  $Zr_2ON_2$  желтого цвета. Из анализа интенсивности интерференций структура может быть отнесена к типу  $Tl_2O_3$  с параметром  $a = 10,135 \text{ \AA}$ . При нагревании до более высоких температур ( $\sim 1100^\circ$ )  $\gamma$ -фаза разлагается с потерей  $N_2$  и образованием  $\beta$ -фазы и  $ZrN$ . Наконец, при температурах  $> 2000^\circ$   $\beta$ -фаза распадается, в свою очередь, с потерей

Син  
и фос.

д. 1963. 1.

реи  $N_2$  и с образованием  $ZrN$  и новой  $\beta'$ -фазы, состоящей из  $Zr_7O_{11}N_2$  с элементарной ячейкой:  $a' = 8,061$ ,  $a' = 65^{\circ}28'$ . Расстояния  $Zr - A$  (где  $A = O$  или  $N$ ), измеренные в  $\beta'$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фазах близки к значениям расстояний  $Zr - O$  в  $ZrSiO_4$  и сильно отличаются от расстояния  $Zr - N$  в  $ZrN$ . Предполагается, что связь атома  $N$  в  $\beta'$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фазах не принадлежит к металлическому типу, характерному для  $ZrN$ .

Г. Гольдер

ZrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

A-1461

1964

Кашинская - богоявле растворы

Zr, Hf, 64 соч.

Caletka R.,

Chem. listy, 1964, 58, N3, 349-376

B

еслиς φ.κ.

CA, 1964, 60, N11, 12711g

ZrNb<sub>4</sub>

A-1461

1964

Bogaté raciony Zr, Hf (калиевы)  
6.4 coeq.

Caletka R.,

Chem. listy; 1964, 58; N3, 349-376

B

leží p.v.

CA, 1964, 6.O. N11, 19711a

$\text{ZrN}\text{O}_3^-$

A-1461

1964

Калиевист - борные растворы

Zr, Hf, 64 egeg.

Caletka R.,

Cheer. listy, 1964, 58, N3, 349-376

B

лема о.к.

Zr  $\text{NO}_3^{\text{3+}}$

A-1464

1964

Калиевый - богоявленский раствор

Zr, Hf, 64 ebez.

Caletka R.,

Chem. listy, 1964, 58, N3, 349-376

B

CA, 1964, 60, N11, 12711g

leus Q.K.

ZrNCl

ZrNBr

Х. 1966. 3

1964

3 Б327. Кристаллическая структура  $\beta\text{-ZrNCl}$  и  $\beta\text{-ZrNBBr}$ . Juza Robert, Friedrichsen Hans. Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-ZrNCl}$  und  $\beta\text{-ZrNBBr}$ . «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1964, 332, № 3-4, 173—178 (нем.; рез. англ.)

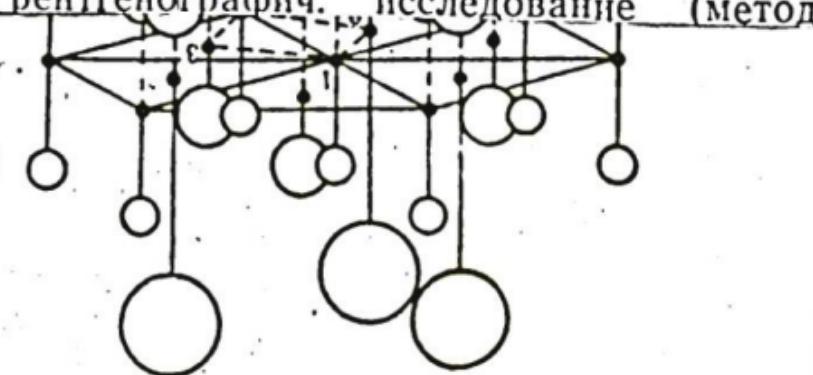
Проведено рентгенографич. исследование высокотрных модификаций. ZrNCl (I) и ZrNBBr (II). Параметры гексагон. решетки: I  $a = 2,08$ ,  $c = 9,23$  Å,  $\rho = 4,54$ ; II  $a = 2,10$ ,  $c = 9,75$  Å,  $\rho = 5,37$ . Нецелое число формульных единиц  $2/3$  на ячейку указывает на наличие неупорядоченной структуры, к-рая создается случайным чередованием в направлении оси с слоев типа  $\text{CdF}_2$  и типа  $\text{CdCl}_2$ , так что если начало координат одного слоя соответствует положению 1 (см. рис.), то последующие слои могут занимать поло-

Аналогичные расстояния в изученной структуре, Å—  
1,45—1,53, F—F (в тетраэдре) 2,42—2,50, Rb<sub>(1)</sub>—F  
2,61—2,96, F—F до 4,84 и Rb<sub>(2)</sub>—F ~3,00, F—F (в окта-  
эдре) 2,51—5,20 Å.

А. Воронков

3 Б330. Принцип строения метаванадата стронция  
 $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sedlacek P., Dornberger-  
Schiff K. Das Strukturprinzip des Strontiummetavana-  
dat,  $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . «Acta crystallogr.», 1965, 18, № 3,  
407—410 (нем., рез. англ.)

Продолжено рентгенографич. исследование (метод



ZrN<sub>J</sub>

1961/9. О нитридиодиде циркония. Juza Robert,  
Klose Werner. Über ein Nitridjodid des Zirkons. «Z.  
anorgan. und allgem. Chem.», 1964, 327, № 3—4, 207—214  
(нем., рез. англ.)

1564

Проведено рентгенографич. исследование (обычный и дифрактометрич. метод порошка,  $\lambda$ Cu-К $\alpha$ ) соединения ZrN<sub>J</sub>, полученного взаимодействием  $ZrJ_4$  и  $NH_3$  при  $500^\circ$  с последующим отжигом. Установлено, что ZrN<sub>J</sub> кристаллизуется в структурном типе  $EO_5$ (FeOCl). Параметры ромбич. решетки  $a$  4,11<sub>4</sub>,  $b$  3,72<sub>4</sub>,  $c$  9,43<sub>1</sub> Å,  $\rho$ (выч.) 5,34,  $Z=2$ , ф. гр.  $Pm\bar{m}n$ . Координаты атомов, полученные методом проб:  $Zr01/2 z$  с  $z=0,092$ ;  $J 00z$  с  $z=0,335$ ;  $N 00z$  с  $z=0,977$ . Структура носит слоистый характер. Каждый отдельный слой представляет собой пакет, параллельный (001), в котором слегка гофрированные слои из атомов N чередуются по обе стороны со слоями Zr и J. В таком пакете в направлении оси  $b$  выделяются зигзагообразные цепочки J—Zr—J—Zr—, связанные между собой подобными же цепочками N—Zr—N—Zr—, но идущими вдоль оси  $a$ . Межатомные расстояния: N—N 2,81, Zr—N 2,16, Zr—J 2,95, J—J (в одном слое) 4,11<sub>1</sub> и 3,72, J—J (между соседними пакетами) 4,17 Å. Приведены значения  $I$  и  $\sin^2 \theta$  рентгенограммы порошка.

А. Воронков

Х. 1964. 19

Дримаков А.Н., Маров И.И. А 1598 ЧБ  
Башева В.К., Родников Д.И.  
Соврем. методы физики. методы  
исслед. геол. состава и струк-  
турных единиц АН СССР, 24-7  
геохимии и аномалий. Ученые  
1965, 294-311. Исследование образований  
контактных и ассоциированных  
в расщелине методом  
изотопного обмена (коиний-24  
и фтор с НСl; HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). СГ 1566

В.

$ZrO_xNy$  Отмеч. 15.2.4.9

1966

№ 9 Б375. О структуре низших окислов циркония. Ко-  
нев В. Н., Левина Р. А. «Уч. зап. Уральского ун-та»,  
1966, № 50, 92—95.

Рентгенографически (метод порошка) изучен характер окалины, возникающей при окислении металлич. Zr в атмосфере NO (1000°) и сплава Zr—6,7% Nb в атмосфере O<sub>2</sub> (600—1100°). В первом случае во внутреннем слое окалины обнаружена неизвестная ранее фаза  $ZrO_xNy$  с гранецентр. кубич. решеткой и параметром  $a$  6,92 Å. Во втором случае также установлена новая фаза  $Zr_{1-x}Nb_yO$  с аналогичной симметрией и параметром  $a$  5,07 Å. Приведены штрихдиаграммы порошка обеих фаз.

А. Воронков

БРД-111-4484

Х. 1967. 9

VII XII-178

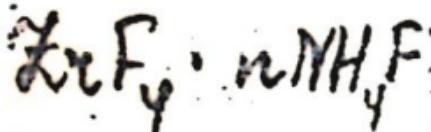
Zr-N-H  
x.g.

1967

Андреевский Р. А., Бойко Е. Б., Ка-  
личин В. Н., Кристаллография,  
1967, 12, №, 1068-1070

117

1987



4 Б610. Термохимия фторцирконатов аммония.  
Hull H., Tugnbull A. G. Thermochemistry of ammonium fluozirconates. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1967, 29, № 4, 951—955 (англ.)

В платиновом калориметре определены теплоты растворения  $\text{ZrF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$  ( $n=1, 2$  и  $3$ ) в  $3,83$  н.  $\text{HF}$  при  $25^\circ$ .  
 $\Delta H^\circ$  (р-р,  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ , крист.) =  $3,60 \pm 0,3$  ккал/моль,  
 $\Delta H^\circ$  [р-р;  $\text{ZrF}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}(\alpha)$ ] =  $9,95 \pm 0,1$  ккал/моль,  $\Delta H^\circ \times$   
 $\times$  (р-р,  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$ , крист.) =  $11,85 \pm 0,3$  ккал/моль.  
Из полученных результатов вычислены  $\Delta H^\circ$  (обр, ккал/моль), равные  $-581,2 \pm 0,7$ ;  $-697,5 \pm 0,7$ ;  
 $-809,2 \pm 0,7$ , соответственно. Определенная дифференциальным термическим анализом (ДТА) теплота  $\alpha$ — $\beta$ -перехода  $\text{ZrF}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  при  $138^\circ$  составляет  $1,7 \pm 0,3$  ккал/моль. Из найденных теплот образования и

БР-2541-VII

X. 1968. 4

оцененных теплоемкостей и энтропий вычислены теплоты и равновесные т-ры для трех стадий термич. разложения фторцирконатов: 1)  $ZrF_4 \cdot 3NH_4F$ (крист)  $\rightarrow ZrF_4 \times 2NH_4F$ (крист) +  $NH_3$ (газ) +  $HF$ (газ),  $\Delta H = 37,8 \pm 0,5$  ккал,  $t_{равн} (p=1\ atm) = 225^\circ$ ; 2)  $ZrF_4 \cdot 2NH_4F$ (крист)  $\rightarrow ZrF_4 \times NH_4F$ (крист) +  $NH_3$ (газ) +  $HF$ (газ),  $\Delta H = 39,0 \pm 0,5$  ккал,  $t_{равн} (p=1\ atm) = 303^\circ$ ; 3)  $ZrF_4 \cdot NH_4F$  (крист)  $\rightarrow ZrF_4$ (крист) +  $NH_3$ (газ) +  $HF$ (газ),  $\Delta H = 48,9 \pm 0,5$  ккал,  $t_{равн} (p=1\ atm) = 410^\circ$ . Полученные результаты согласуются с данными ДТА.

Н. Человская

1967

ZrF<sub>4</sub>·nNH<sub>4</sub>F 26507d Thermochemistry of ammonium fluorozirconates.  
H. Hull and A. G. Turnbull (Div. Mineral Chem., C.S.I.R.O.,  
Melbourne). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29(4), 951-5(1967)(Eng).  
Heats of soln. of ZrF<sub>4</sub>·nNH<sub>4</sub>F ( $n = 1, 2$ , and  $3$ ) have been measured  
in 3.83N HF at  $25^\circ$  to find heats of formation of ZrF<sub>4</sub>·  
3NH<sub>4</sub>F( $c$ ) =  $-809.2 \pm 0.7$  kcal./mole, ZrF<sub>4</sub>·2NH<sub>4</sub>F( $\alpha$ ) =  
 $-697.5 \pm 0.7$  kcal./mole, and ZrF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F( $c$ ) =  $-581.2 \pm 0.7$   
kcal./mole. The heat of the  $\alpha \rightarrow \beta$  transition of ZrF<sub>4</sub>·2NH<sub>4</sub>F at  
 $138^\circ$  was found by D.T.A. to be  $1.7 \pm 0.3$  kcal./mole. From  
measured heats of formation and estd. heat capacities and entropies,  
the heats and equil. temps. for the three stages of thermal decomprn.  
of the fluorozirconates were calcd. and found to agree with approx. values obtained by D.T.A. RCJX

$\Delta H_{\text{aq}}$

$\Delta H_f$

1967

1

BP-254-1/VII

C.A. 1967-67-6

1867

ZrF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F.

22 Б839. Термохимия моногидрата пентафторциркона аммония. Ниль Н., Тигпвиль А. G. Thermochemistry of ammonium pentaffluozirconate monohydrate. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1967, 29, № 12, 2903—2906

Разработана методика получения ZrF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F·H<sub>2</sub>O (I) и исследована его термич. устойчивость. В платиновом калориметре измерена энталпия р-рения I в 3,83 н. HF при 25°, равная  $5,98 \pm 0,05$  ккал/моль. Стандартная энталпия образования I —  $651,95 \pm 0,6$  ккал/моль. С использованием данных по  $\Delta H$  (обр., ZrF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F, тв.) рассчитана энталпия р-ции ZrF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F·H<sub>2</sub>O (тв.)  $\rightarrow$  ZrF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F (тв.) + H<sub>2</sub>O (г.), равная  $12,9 \pm 0,4$  ккал/моль. Изменено равновесное давление паров воды над I при 293° К, равное 16,1 мм.

А. Монаенкова

 $\Delta H_f$ 

Х. 1968. 22

ZrF<sub>4</sub>.NH<sub>4</sub>F.H<sub>2</sub>O

1987

33802v Thermochemistry of ammonium pentaluorozirconate monohydrate. H. Hull and A. G. Turnbull (CSIRO Chem. Res. Labs., Div. Mineral Chem., Port Melbourne). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29(12), 2903-6(1967)(Eng). The prepn., thermal stability, and thermodynamic properties of ZrF<sub>4</sub>.NH<sub>4</sub>F.H<sub>2</sub>O were investigated, and the compd. characterized by x-ray and ir spectra. The standard heat of formation was  $\Delta H^\circ_{298} = -651.95 \pm 0.6$  kcal./mole, and the equil. H<sub>2</sub>O vapor pressure was  $p_{298} = 16.1$  mm. Hg, for the reaction:  $ZrF_4 \cdot NH_4F \cdot H_2O(c) \rightleftharpoons ZrF_4 \cdot NH_4F(c) + H_2O(g)$ .

RCJX

Refluxed

Cb-Ba

DH°

Kp

C.A. 1988

68.8

3380-256-111  
B90

1967

ZrCl<sub>4</sub>.8NH<sub>3</sub> 113285y Thermal stability of zirconium tetrachloride ammines. V. P. Orlovskii, N. V. Rudenko, and B. N. Ivanov-Emin. *Zh. Neorg. Khim.* 12(9), 2305-8(1967)(Russ). The thermogram of ZrCl<sub>4</sub>.8NH<sub>3</sub> (I) heated in Ar indicates 3 endothermic effects. Analysis of samples taken in the temp. ranges of the thermal effects indicates the reaction: I  $\xrightarrow{145-50^\circ}$  ZrCl<sub>4</sub>.6NH<sub>3</sub> (II)  $\xrightarrow{175-95^\circ}$  ZrCl<sub>4</sub>.4NH<sub>3</sub> (III)  $\xrightarrow{440-60^\circ}$  ZrCl<sub>4</sub>. Heating III in an NH<sub>3</sub> stream up to 900° yields Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, which heated in vacuum to 1500-600° forms ZrN. The ammines are finely dispersed white powders. In H<sub>2</sub>O they hydrolyze gradually; they are insol. in EtOH, Et<sub>2</sub>O and Me<sub>2</sub>CO. From ZrCl<sub>4</sub>.nNH<sub>3</sub> soln. in dil. HNO<sub>3</sub>, an AgNO<sub>3</sub> soln. ppt. all the Cl<sup>-</sup> as AgCl. Exposed to the air: I + 4H<sub>2</sub>O = ZrO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + 4NH<sub>4</sub>Cl + 4NH<sub>3</sub>. The thermogram of the hydrolyzed I shows a large endothermic effect at 345°, corresponding to the sublimation of NH<sub>4</sub>Cl. The ir spectrum of I decompd. in air has an intensive absorption band with a max. at 1400 cm.<sup>-1</sup>, corresponding to the absorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Hence, Zr(IV) compds. in presence of moisture cannot contain coordinated NH<sub>3</sub> mols. S. Scherzer

C.A. 1967 - 67-24

$Zr(NO_3)_4$   
(aq.)

Соловьев А.С. и др. 1967

ИСХ

12, N3, 626

Красн.

(Cll. II-H-O) I



18 Б118. Нейтронографическое исследование нитрид-гидрида циркония. Быков В. Н., Головкин В. С., Левдик В. А., Калинин В. П., Мирон Н. Ф.  
«Кристаллография», 1970, 15, № 2, 376

1970

ZrN<sub>0,36</sub>H<sub>0,80</sub>

При коми. т-ре нейтронографически ( $\lambda$  0,90 Å, вклад нейтронов с  $\lambda/2$  менее 0,5%) изучен нитрид-гидрид циркония  $ZrN_{0,36}H_{0,80}$ . Для выяснения влияния легирующего элемента на распределение водорода в решетке гидрида установлена локализация атомов N и H. Показано, что нейтронные рефлексы хорошо индицируются в рамках рентгеновской ячейки  $a$  3,274, с 5,529 Å. Обнаружен ряд сверхструктурных отражений, свидетельствующих об упорядочении неметаллич. атомов и отклонении атомов Zr от идеальной гексагон. плотнейшей упаковки. Сделан вывод, что атомы N занимают октаэдры через слой, увеличивая расстояние между металлич. атомами в занятом слое, а атомы H располагаются по всем тетраэдрам, но в слое, заселенном азотом, атомов H в четыре раза меньше, чем в свободном слое.

О. Г. Гаркуша

Чист.  
Пр-ра

X. 1970. 18

*Xr (№  
3) 4*

*1970*

4 Б802. Энталпия образования твердого раствора азота в  $\alpha$ -цирконии и нитрида циркония в области гомогенности. Гальбрейх Э. И., Куллик О. П., Кузнецов А. А., Лютая М. Д., Морозова М. П. «Порошк. металлургия», 1970, № 9, 62—66 (рез. англ.)

В калориметре с изотермич. оболочкой определены энталпии сгорания тв. р-ра азота в  $\alpha$ -цирконии (I) и нитрида циркония (II). На основании эксперим. данных вычислены энталпии образования I и II в области гомогенности. Установлено, что энталпия образования линейно зависит от индекса при азоте в пределах области гомогенности каждой фазы. Различие в темпе изменения энталпии образования с увеличением содержания азота в I и II в области гомогенности связывается с различием в характере хим. связи.

Резюме

*ΔHf*

*X. 1971 - 4*

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>

F<sub>7</sub>

VII-5655

1970

12 Б506. Нейtronографическое изучение неупорядоченности в гептафлюороцирконате аммония. Hurgst H. J., Taylor J. C. A neutron diffraction analysis of the disorder in ammonium heptafluozirconate. «Acta crystallogr.», 1970, B26, № 12, 2136—2137 (англ.)

С целью выяснения природы неупорядоченности NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ионов проведен нейтронографич. (76 независимых отражений, съемка монокрист. образцов при  $\lambda = 1,17\text{ \AA}$ , использование рентгенографич. данных, МНК,  $R = 0,033$ ) анализ крист. структуры (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>:  $a = 9,419\text{ \AA}$ ,  $Fm\bar{3}m$ . Используя известные модели NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ионов в структурном мотиве, установлено 2 типа динамич. разупорядоченности ионов в (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в 0 0  $\frac{1}{2}$  (I) и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$  (II). Тип разупорядоченности I характеризуется расположением H в позициях 96 ( $j$ ) с величиной фактора заполняемости  $k = 0,167$ . Величины расстояний

Криц.  
стР-ра

X · 1971

12

$N_{(1)}-F_{(1)}$  2,80,  $N-H$  1,07 Å, угол  $NHF$   $167^\circ$  свидетельствуют о наличии в структуре кратковременных  $N-H..F$  связей. Тип II характеризуется статич. распределением H в 96 ( $k$ ) и 192 ( $l$ ) с величиной  $k$  0,111. Переориентация  $NH_4^+$ -ионов, по всей видимости, связана с образованием в структурном мотиве  $N_{(2)}-H..F$  связей:  $N_{(2)}-F_{(2)}$  и  $N_{(2)}-F_{(1)}$  2,67 и 3,07 Å,  $N_{(2)}-H..F_{(2)}$ ,  $N_{(2)}-H..F_{(1)}$   $173$  и  $169^\circ$  соотв. На основании полученных данных сделан вывод об исключительной роли водородных связей в механизме образования беспорядка в рассматриваемой структуре.

И. Д. Датт

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

Prášilová J., Havlicek J. VII 4764  
J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, 32, N 3,  
953-960 (auto.)

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

PLA Kun., 1970

13867

ect q.r. B (P) 12

IV-C-H, II-C-H, / пув. / 7 8 1940  
 Zr-C-H, Hf-C-H, / об-ка. / - 5 ④  
 Y-C-H, Zr-V-H, есенев. / VIII 1940 / 5

Савицкий Т. Б., Абакумова М. М., Лигор-  
 юк Б. В., 15

Пл. 1940, № 10, № 4895 (пять)

Насекомые Н-С-Н  
М-Н-Н [Н - жук ат, чернотелка,  
яблонка, бересклет, дубовка, яблонка]  
 (ак. определ.) Ч/1940, № 4895/в

$(NH_4)_3 ZrF_7$  }  $\gamma$  1.0 (1971)  
K<sub>3</sub> ZrF<sub>7</sub> } (xmer. cipykroza, T<sub>CZ</sub>) VI 5262

Buslaev Yu. A., Pachomov V. I., Tarasov V.P.

Zegel V. N.,  
Phys. status solidi (b), 1971, 44, vi, K13-K15  
raus)

1971 spin-lattice relaxation and X-ray study of phase transition in solid K<sub>3</sub> ZrF<sub>7</sub> and  $(NH_4)_3 ZrF_7$ .

Pri 92, 1971, 3D615 No 5, mn 10

ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

VII - 5699-В93 1971

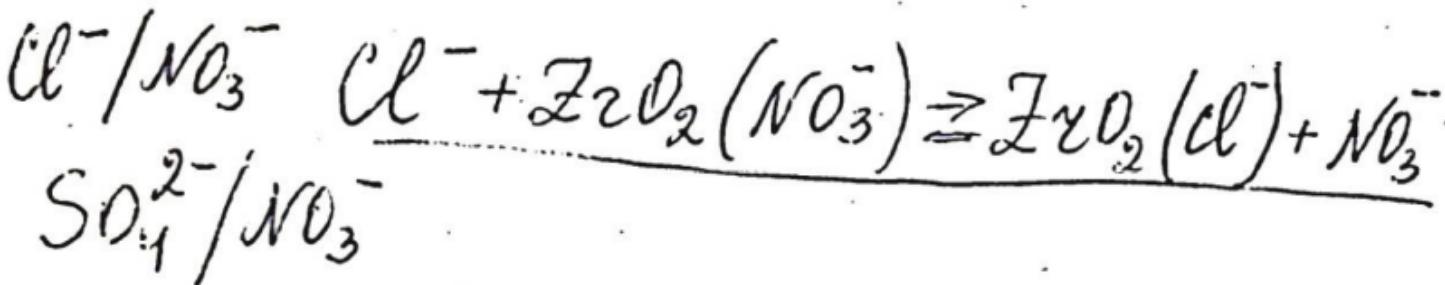
11 Б757. Область гомогенности оксинитрида циркония со структурой типа NaCl при 1500° С. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В. «Ж. неорган. химии», 1971, 16, № 2, 315—317

Установлено рентгенофазовым методом анализа, что при 1500° и 10<sup>-5</sup> мм область гомогенности оксинитрида циркония ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> со структурой типа NaCl ограничена ( $y_{\max} \approx 0,3$ ), а периоды решетки ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в ее пределах изменяются незначительно (от 4,574 до 4,578 Å). Для ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> характерны незанятые узлы как в подрешетке металла, так и неметалла.

Резюме

X. 1971.

11



1972

✓ 34607d Thermodynamics of anion exchange on hydrous zirconia. I.  $\text{Cl}^-$ - $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$  ion-exchange processes. Ruvarac, Aleksandar Lj.; Trtanj, Milan I. (Chem. Dyn. Lab., "Boris Kidric" Inst., Belgrade, Yugoslavia). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972, 34(12), 3893-7 (Eng). The  $\text{Cl}^-$ - $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$  ion exchange equil. on hydrous  $\text{ZrO}_2$  were studied at 25-80° at const. ionic strength (0.1M). Thermo-dn. equil. const. and values of enthalpy, entropy, and free energy change were detd. A simple graphical method, developed for the detn. of thermodn. equil. consts. for ion-exchange processes was successfully applied to the system.

*Ugostiva  
ziljica*

C.A. 1973, 78, N6.

*ZrNF 4-3x*

3 Б458. Получение и кристаллическая структура фторонитрида циркония. Jung W., Juza R. Darstellung und Kristallstruktur des Zirkonnitridfluorids. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1973, 399, № 2, 129—147 (нем.; рез. англ.)

1973

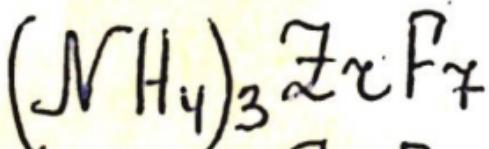
Проведено рентгенографич. (метод порошка,  $\lambda$  Cu, прецизионная съемка,  $\lambda$  Mo) исследование  $ZrN_xF_{4-3x}$  (I), полученного при взаимодействии  $ZrF_4$  с  $NH_3$  при  $T=580^\circ$ . Образцы I устойчивы на воздухе, но разлагаются под действием конц. к-т и щелочей и кристаллизуются в ромбич. сингонии с несколько отличующимися параметрами в зависимости от  $x$  (при  $x=0,891$   $a=5,374$ ,  $b=5,368$ ,  $c=5,186\text{ \AA}$ ; при  $x=0,923$   $a=5,370$ ,  $b=5,370$ ,  $c=5,198\text{ \AA}$ ). Определена структура I при  $x=0,906$  по синтезам Патерсона и уточнена МНК до  $R=9,8\%$ . Параметры ромбич. решетки:  $a=5,383$ ,  $b=5,370$ ,  $c=1,183\text{ \AA}$ , ф. гр.  $Cm2a$ . Отмечается сходство структуры I со структурой флюорита  $CaF_2$ . В отличие от  $CaF_2$ , в структуре I двумерные гексагон. анионные сетки на высоте  $z=1/2$  искажаются, хотя расстояния анион—анион остаются одинаковыми, что приводит к 27-кратному увеличению периода  $a$ . Межатомные расстояния  $Zr-N$ ,  $F$  лежат в пределах  $2,02—2,84\text{ \AA}$ .

О. В. Сидоренко

крист.  
структур

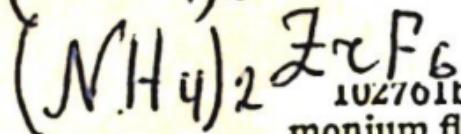
2. 1974

№ 3

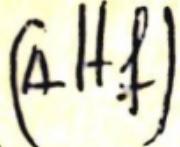


XVII - 194

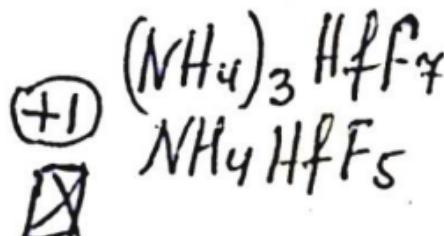
1973



102701b Thermodynamic study of the dissociation of ammonium fluorozirconates and fluorohafnates. Mikhailov, M. A.; Epov, D. G.; Rakov, E. G. (Inst. Khim., Vladivostok, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1973, 18(1), 112-15 (Russ). By using the exptl. heats of thermal decomprn. and the published values of  $\Delta H^\circ$  (the std. enthalpy) of formation ( $ZrF_4$  -456.8,  $HfF_4$  -461.0,  $NH_3$  -11.04, and  $HF$  -64.8 kcal/mole), the  $\Delta H^\circ$  of formation were detd.:  $(NH_4)_3ZrF_7$ , -809.3;  $(NH_4)_2ZrF_6$ , -695.3;  $NH_4ZrF_6$ , -580.7;  $(NH_4)_3HfF_7$ , -828.8;  $(NH_4)_2HfF_6$ , -709.2;  $NH_4HfF_5$ , -588.8 kcal/mole. The  $\Delta H^\circ$  of the reaction of  $MF_{4(crys)} + 2 NH_4F_{(crys)} \rightarrow (NH_4)_2MF_{crys}$  is -16.5 (M = Zr) and -26.2 (M = Hf) kcal/mole.



C.A. 1973. 78 n16



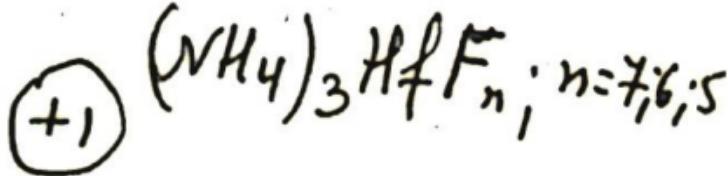
1973.

XVII -  
1974

8 Б829. Термодинамическое исследование процессов диссоциации фтороцирконатов и фторогафнатов аммония. Михайлов М. А., Эпов Д. Г., Раков Э. Г. «Ж. неорг. химии», 1973, 18, № 1, 112—115

Изобарическим методом с применением ДТА измерено давл. диссоциации гепта-, гекса- и пентафтороцирконатов и гафнатов аммония и вычислены термодинамич. характеристики этих процессов. По значениям теплот разл. оценены станд. теплоты образования  $(NH_4)_3MF_7$ ,  $(NH_4)_2MF_6$  и  $NH_4MF_5$ , соотв. равные  $-809$ ,  $-695$  и

$-581$  ( $M=Zr$ ) и  $-829$ ;  $-710$  и  $-589$  ( $M=Hf$ ) ккал/моль.



x. 1973. n 8.

Zr - Heteropolymerized zirconium fluoride. 1975

Zr-Si-F

Zr

(Nol, ZrF<sub>6</sub>)

ΔH<sub>s</sub>, ΔH<sub>v</sub>

ΔHgueses.

66477f Differential scanning calorimetry study of complex fluorides of zirconium, tin, vanadium, silicon, antimony, molybdenum, and tellurium. Kigoshi, Akiichi (Res. Inst. Miner. Dressing Metall., Tohoku Univ., Sendai, Japan). *Thermochim. Acta* 1975, 12(2), 179-87 (Eng). The enthalpy and temp. of the sublimation, evapn. and dissociation of nitrosyl or nitryl fluoride-zirconium, -tin, -vanadium, -silicon, -antimony, -molybdenum and -tellurium fluoride adducts were detd. from DSC measurements. A closed-cell DSC technique was employed for this purpose and to postulate possible reaction mechanisms of the dissociation.

Sn, Mo  
⑥ V Te / N-F  
Si  
Sb

C. A. 1975, 83, 118



1 В83. Кинетика термического разложения аммониев<sup>1975</sup>  
вых комплексных фторидов циркония и гафния и неко-  
торые термодинамические свойства их. Михай-  
лов М. А., Эпов Д. Г. В сб. «XI Менделеевск. съезд  
по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 1».  
М., «Наука», 1975, 73—74

Методами ДТА и ТГА изучено термич. разложение  
 $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_7$  [M=Zr (I), Hf (II)] в токе осущенногого  
инертного газа с использованием хим., ИК-спектроско-  
пич. и рентгенофазового анализов. Установлено, что тер-  
мич. диссоциация протекает по ур-ниям: 3 I →  
→ 2  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  (III) +  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  + 4  $\text{NH}_4\text{F}$  (1); (II) →  
→  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  (IV) +  $\text{NH}_4\text{F}$  (2); 3 III (или IV) → 2 III  
(или IV) +  $\text{NH}_4\text{MF}_5$  (M=Zr, Hf) +  $\text{NH}_4\text{F}$  (3). Различие  
в поведении комплексов Zr и Hf при их нагревании  
подтверждено обратимыми полиморфными превраще-  
ниями, к-рые по данным кривых нагревания и охлажде-  
ния находятся при 140° для III и 140 и 240° для IV.  
Последний при охлаждении переходит в неустойчивую  
модификацию, для к-рой характерен обратимый фазо-  
вой переход при 90°. Исследование кинетики процес-  
сов осуществлялось в вакууме в изотермич. условиях  
в т-рных интервалах 85—160; 130—195 и 200—270°.

⊗

+1

Х 1976 № 1

для гепта-, гекса- и пентафторокомплексов соотв. Скорость р-ции термич. диссоциации гепта- и пентафторокомплексов имеет максимум в первой эксперим. точке. Для III и IV отмечен больший т-рный рост скорости р-ции и не монотонное изменение ее во времени: после максимума в начале процесса она резко падает до степени превращения ( $\alpha$ ) 30—33%, затем увеличивается до  $\alpha$  50—55% и монотонно убывает после второго максимума. Проведена математич. обработка эксперим. данных по кинетич. ур-нию сокращающейся сферы, к-roe удовлетворительно описывает процессы до  $\alpha$  70—80%. Определены энергии активации ( $E$ , ккал/моль) и предэкспоненциальные множители ( $Z$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ), равные соотв. 18,8 и  $2 \cdot 10^8$  (р-ция 1), 10,8 и  $1,5 \cdot 10^4$  (р-ция 2), 8,3 (6,0) и  $2,9 \cdot 10^2$  ( $1,6 \cdot 10^2$ ) р-ция 3 при  $\alpha < 33\%$ , 14,8 (13,7) и  $3,6 \cdot 10^5$  ( $1,4 \cdot 10^5$ ) (р-ция 3 при  $\alpha > 50\%$ ). По данным тензиметрич. исследований определены константы равновесия и тепловые эффекты р-ции. Найдены теплоты образования I—IV, равные соотв. 811, 823, 695 и 708 ккал/моль.

Резюме

$(NH_4)_2ZrF_6$

1982

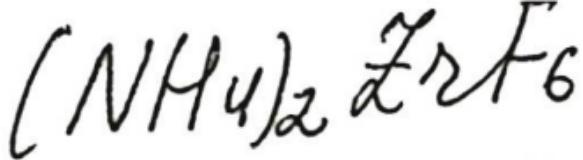
7 Е704. Полиморфные превращения в гексафторцирконате аммония. Гордиенко П. С., Васильев А. М., Эпов Д. Г. «Ж. физ. химии», 1982, 56, № 3, 542—545

Методом ДСК измерены тепловые эффекты фазовых превращений в гексафторцирконате аммония. Обнаружено влияние скорости охлаждения и времени отжига образцов на величины тепловых эффектов фазовых превращений при 90 и 140° С. Показано, что двухстадийное разложение  $(NH_4)_2ZrF_6$  до  $NH_4ZrF_5$  связано с наличием в соединении  $(NH_4)_2ZrF_6$  при т-рах выше фазового перехода (140—160°) двух фаз с различной термич. устойчивостью. Предложена схема фазовых переходов в  $(NH_4)_2ZrF_6$ .

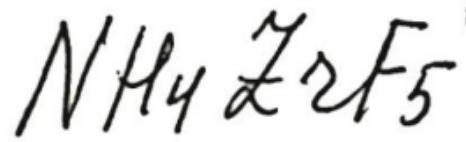
Резюме

полиморф.  
превращен.

Ф. 1982, 18, № 7.



1982



96: 169782z Polymorphic transformations in ammonium hexafluorozirconate. Gordienko, P. S.; Vasil'ev, A. M.; Epov, D. G. (Inst. Khim., Vladivostok, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1982, 56(3), 542-5 (Russ). The heats of phase transitions in ammonium hexafluorozirconate were detd. by using differential scanning calorimetry. Effects of the rate of cooling and the time of annealing of the samples were obsd. The 2-step decomprn. of  $(NH_4)_2ZrF_6$  to  $NH_4ZrF_5$  occurs in presence of 2 phases with different thermal stability, at temps. above the phase transition temps. (140-160°). The mechanism of phase transition in  $(NH_4)_2ZrF_6$  is proposed.

$\Delta H_{\text{tr}}$

C.A. 1982, 96, n<sup>o</sup> 20

$(NH_4)_2ZrF_6$

1982

) 14 Б826. Полиморфные превращения в гексафторцирконате аммония. Гордиенко П. С., Васильев А. М., Эпов Д. Г. «Ж. физ. химии», 1982, 56, № 3, 542—545

Методом ДСК измерены величины тепловых эффектов фазовых превращений в гексафторцирконате аммония. Обнаружено влияние скорости охлаждения и времени отжига образцов на величины тепловых эффектов фазовых превращений при 90 и 140° С. Показано, что двухстадийное разложение  $(NH_4)_2ZrF_6$  до  $NH_4ZrF_5$  связано с наличием в соединении  $(NH_4)_2ZrF_6$  при т-рах выше фазового перехода (140—160° С) двух фаз с различной термич. устойчивостью. Предложена схема фазовых переходов в  $(NH_4)_2ZrF_6$ .

Резюме

X. 1982, 19, N<sup>14</sup>.

$(NH_4)_2ZrF_6$

1983

13 Б3126. Температурная зависимость сверхтонкого взаимодействия в  $(NH_4)_2ZrF_6$ . Temperature dependence of the hyperfine interaction in  $(NH_4)_2ZrF_6$ . Rodriguez A. M., Martinez J. A., Sagacoché M. C., Rivas P. C., López García A. R. «Hyperfine Interact.», 1983, 14, № 3, 227—231 (англ.)

Методом измерения временных возмущений угловой корреляции (TDPAC) исследована температурная зависимость сверхтонкого квадрупольного взаимодействия в  $(NH_4)_2ZrF_6$  (I) в интервале 14—400 К, полученного путем пререния Zr в HF с послед. добавкой стехиометрич. кол-ва  $NH_4F$ . Кристаллы I образовывались в результате медленного испарения притягителя при коминт-ре и идентифицировались рентгенографич. методом. Активность ядер  $^{181}Hf$  исследовалась с использованием образцов I, подвергнутых облучению в атомном реакторе. Обработка данных TDPAC производилась с помощью модели, основанный на линейной комбинации

X. 1984, 19, n 13

факторов, характеризующих возмущения квадрупольных электрич. взаимодействий. Модель обеспечивает удовлетворительную сходимость эксперим. данных во всем интервале т-р. Коэф. линейной комбинации интерпретировались как степень заселенности позиций, занятых ядрами  $^{181}\text{Ta}$ , используемых в кач-ве датчиков, характеризующих структуру I. Погрешность при определении т-ры не превышала  $\pm 1$  К. Установлено, что при 370 К имеет место превращение, сопровождающееся переходом низкот-рной фазы, в структуре к-рой имеются две равноценные позиции, занятые  $^{181}\text{Ta}$ , с несимм. распределением градиента электрич. поля в высокот-рную, структура к-рой характеризуется осесимметричностью и более высоким значением градиента электрич. поля.

В. Е. Смирнов



$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$

Om. 21471

1985

20 Б3164. Исследование термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  методом изменяющихся во времени угловых корреляций. Time-differential perturbed angular correlations investigation of the  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  thermal decomposition. Rodríguez A. M., Martínez J. A., Sagascoche M. C., Rivas P. C., López García A. R., Spinelli S. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 3, 1271—1274 (англ.)

С помощью метода угловых корреляций, изменяющихся во времени (приведено описание метода) и рентгенографии изучено термич. разл.  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  (I) на воздухе. Предложена схема термич. разл. I:

$\begin{matrix} 485 \text{ K} & 560 \text{ K} & 620 \text{ K} & 760 \text{ K} \\ \text{I} \longrightarrow \text{NH}_4\text{ZrF}_5 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9 \longrightarrow \text{ZrF}_4 \longrightarrow \text{ZrO}_2. \end{matrix}$

Л. Г. Титов

термическое  
разложение

X. 1985, 19, № 20

1986

$\beta$ -ZrCl<sub>4</sub>

Zr<sub>1.0</sub>Cl<sub>1.0</sub>N<sub>0.8</sub>

4 B13. Синтез  $\beta$ -ZrCl<sub>4</sub> термическим разложением амид-трихлорида четырехвалентного циркония. Synthesis of  $\beta$ -ZrCl<sub>4</sub> by thermal decomposition of zirconium(IV) amide trichloride. Ohashi Masaо, Yamanaka Shoji, Hattori Makoto. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1986, 59, № 8, 2627—2628 (англ.)

Белый ZrCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)·7NH<sub>3</sub> (**I**) синтезирован взаимодействием ZrCl<sub>4</sub> с жидк. NH<sub>3</sub> в течение 3 ч в стеклянной аппаратуре типа Сокслета. Термогравиметрически с использованием кварцевых пружинных весов при нагревании со скоростью 5 град/мин изучено термич. разл. I в вакууме и токе пара NH<sub>3</sub> (50 мл/мин). Установлено, что в вакууме I теряет при комн. т-ре 4 молекулы NH<sub>3</sub> в течение 3 ч., оставшиеся 3 молекулы NH<sub>3</sub> отщепляются при нагревании выше 240° С. Разл. ZrCl<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>) начинается выше 280° С и приводит к образованию при ~450° С жел. тв. продукта состава Zr<sub>1.0</sub>Cl<sub>1.0</sub>N<sub>0.8</sub>. Конечным продуктом разл. I в вакууме является ZrN (800° С). В токе NH<sub>3</sub> I теряет 7 молекул

X. 1987, 19, N 4

$\text{NH}_3$  при т-ре на  $\sim 150^\circ\text{C}$  выше т-ры в вакууме. Выше  $600^\circ\text{C}$   $\text{ZrCl}_3(\text{NH}_2)$  эффективно превращается в  $\beta\text{-ZrClN}$  (II). Полученный II образует интеркаляц. соединение с литием и изменяет окраску от желто-зел. до черн. при вымачивании в р-ре бутиллития в гексане.

Г. П. Чичерина



$(NH_4)_2[ZrOP_2O_7] \cdot 3H_2O$

1986

23 Б3049. Энталпия образования дифосфата цирконила. Юсупов В. Д., Усубалиев Дж. «Химия и технол. редк., цв. мет. и солей. Всес. конф. Тез. докл.» Фрунзе, 1986, 232

В микрокалориметре с изотермич. оболочкой при 298,15 К измерены тепловые эффекты р-ций взаимодействия р-ров  $ZrOCl_2$  и  $(NH_4)_4P_2O_7$  с образованием рентгеноаморфного комплексного соединения  $(NH_4)_2[ZrOP_2O_7] \cdot nH_2O$  и тепловые эффекты разбавления конц. р-ров исходных компонентов. На основании лит. и эксперим. данных рассчитана станд. энталпия образования  $(NH_4)_2[ZrOP_2O_7] \cdot 3H_2O$  из простых в-в, равная —27,80 кДж/моль.

Из резюме

$\Delta H_f$

X. 1986, 19, N 23.

(Dm. 27358)

1987

$(NH_4)_2ZrCl_6$

Ohashi M., Yamana-  
ka S., Morimoto Y.,  
et al.,

c NH<sub>3</sub>      Bull. Chem. Soc. Jap.,  
1987, 60, N7, 2387-2390.

ZrNCl

1988

5 В14. Новый способ синтеза  $\beta$ -ZrNCl со слоистой структурой при прямой реакции металлического циркония или гидрида циркония с хлоридом аммония. Novel synthesis of the layer structured  $\beta$ -ZrNCl by the direct reactions of zirconium metaly or zirconium hydride with ammonium chloride / Ohashi M., Yamanaka S., Sumihiaga M., Hattori M. // J. Solid State Chem.— 1988.— 75, № 1.— С. 99—104.— Англ.

Изучена возможность получения гексагон. (СТ CdCl<sub>2</sub>)  $\beta$ -ZrNCl (**I**) при р-ции металлич. Zr или ZrH<sub>2</sub> в токе NH<sub>3</sub> с парами NH<sub>4</sub>Cl в кварцевой трубке при т-рах 400—900° С. Чистый **I** с выходом 66—80% образуется при т-рах 550—700° С. При последующей сублимации в вакууме при перепаде т-р 850—750° С удается очистить **I** от следов примесей оксидов. Для **I** значения *a* 3,6055, *c* 27,664 Å, приведены *I*, *d*(*hkl*). При использовании N<sub>2</sub> вместо NH<sub>3</sub> выход **I** снижается до 20%. Обсуждаются возможные механизмы р-ций образования **I**.

М. Б. Варфоломеев

X. 1989, N5

ZrNCl [Om. 31953] 1988

Ohashi M., Yamane -  
ka, et al.;

(Kp, SH) J. Solid State Chem.  
1988, 77, N2, 342-  
347.

*(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>*

1988

17 Б2034. Кристаллическая структура  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ . Diammonium hexafluozirconate / Zalkin A., Eimerl D., Velsko S. P. // Acta crystallogr. C.— 1988.— 44, № 12.— С. 2050—2051.— Англ.

Проведен РСТА гексафторцирконата  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  (I, 296 K, λMo, МНК, R 0,026, 6359 отражений) с целью определения связи строения с оптич. св-вами (исследована генерация 2-й гармоники). Кристаллы I ромбич.: a 13,398, b 7,739, c 11,680 Å, ф. гр. Pca<sub>2</sub>1, Z 8, ρ<sub>c</sub> 2,65. В структуре I выделены группировки Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>, связанные в бесконечные цепочки вдоль оси с. Связь цепочек в каркас осуществляется с помощью атомов H из групп NH<sub>4</sub>. В локальном окружении атома Zr находятся 8 атомов F, в группировке Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub> атомы Zr связаны друг с другом 3 общими атомами F, пять остальных атомов F образуют искаженную квадратную пирамиду. Для связывающих атомов F, расстояние Zr—F 2,12—2,34 Å, для свободных — 2,02—2,06 Å. Г. Д. Илюшин

*Кристал-  
структур*

X. 1989, N 17

$\gamma\text{ZrH}\cdot\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2$

1989

9 В8. Получение микрокристаллов  $\gamma$ -фосфата циркония с высокой степенью кристалличности и протонная проводимость водородной и аммонийной форм фосфата. Preparation of  $\gamma$ -zirconium phosphate microcrystals with high degree of crystallinity and proton conductivity of their hydrogen and ammonium forms / Alberti G., Vennasconi M. G., Casciola M. // React. Polym.— 1989.— 11, № 3.— С. 245—252.— Англ. Место хранения ГПНТБ СССР

Исследованы условия получения  $\gamma$ -фосфата циркония путем разл. фторокомплексов Zr в фосфатных р-рах. В результате нагревания р-ра смеси  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (конц-ия  $>0,8 \text{ M}$ ),  $\text{ZrOCl}_2\cdot8\text{H}_2\text{O}$  и 8 M HF при  $80^\circ\text{C}$  в течение 5 дней получена аммонийная форма фосфата  $\gamma\text{-ZrH-NH}_4(\text{PO}_4)_2$  (I) в виде микрокристаллов с высокой степенью кристалличности. I превращен в H-форму  $\gamma\text{-Zr-(HPO}_4)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$  (II) в результате обработки суспензии I в 1 M HCl при перемешивании в течение 24 ч при т-ре  $\leqslant 20^\circ\text{C}$ . Приведены значения  $d$  и  $I/I_0$  рентгенограмм

X. 1990, №

порошка I и II и сделан вывод, что I и II кристаллизуются в монокл. решетке с параметрами: I  $a$  5,334(7),  $b$  6,627(2),  $c$  11,31(4) Å,  $\beta$  96,63(7)°,  $\rho$  (пикном.) 2,47 г/см<sup>-3</sup>; II  $a$  5,386(3),  $b$  6,636(1),  $c$  12,403(4) Å,  $\beta$  98,70(3)°,  $\rho$  (рентг.) 2,42,  $\rho$  (пикном.) 2,40 г/см<sup>-3</sup>,  $Z$  = 2. I и II охарактеризованы термогравиметрически. Отмечено, что II полностью обезвоживается в интервале 50—100° С. Процесс обезвоживания обратим. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P с вращением подмагнит. углом тв. II обнаружены 2 сигнала при —9,4 и —27,4 млн. д., подтверждающие  $\gamma$ -структуру II. 2 сигнала характеризуют 2 разных типа связи атомов Р, присутствующих в  $\gamma$ -слое. Различие заключается в том, что один атом Р связан с четырьмя группами OZг, а второй с двумя группами OZг и двумя группами OH. На основании данных ЯМР <sup>31</sup>P-спектра II м. б. представлен ф-лой  $\gamma$ -ZгPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Измерена электрич. проводимость ( $\sigma$ ) I и безводн. II. При 175° С  $\sigma$  I равна 2·10<sup>-8</sup> С·см<sup>-1</sup>. Установлено, что в интервале 170—240° С зависимость lg  $\sigma$  II — 1/T линейна, энергия активации составляет 14,3 ккал/моль. Поскольку при т-ре >250° С  $\sigma$  II уменьшается, сделан вывод, что электрич. проводимость Н-формы является в основном протонной. При 180° С  $\sigma$  безводн. II равна 4·10<sup>-8</sup> С·см<sup>-1</sup> и подобна  $\sigma$ -формы фосфата Zг (8·10<sup>-8</sup> С·см<sup>-1</sup>). Д. П. Шиловская

$Zr(NO_3)_4 \cdot N_2O_4$

1989

24 В23. Соединение нитрата циркония с  $N_2O_4$ . Синтез и свойства / Ицина А. А., Украинцева Э. А., Яковлев И. И., Логвиненко В. А. // Ж. неорган. химии. — 1989. — 34, № 9.— С. 2409—2412.— Рус.

По р-ции тетрахлорида циркония с тетраоксидом диазота синтезирован крист.  $Zr(NO_3)_4 \cdot N_2O_4$ . Соединение идентифицировано методами хим., РФА, ИК-спектроскопии, изучено его термич. разл., определена р-римость в ряде растворителей.

Резюме

термич.  
разложение

Х. 1989, № 24

$(NO_2)_2 [Zr(ClO_4)_6](K)$  (33880) 1990

Кривцов Н.В., Гадаева Б.Г.  
21 гр.

Изд. АН СССР. Сер. Хим.  
1990, № 4, 910-913.

1990

$\beta\text{-ZrNCl}$

19 Б2064. Совместная интеркаляция тетрагидрофурана и лития в слоистом кристалле  $\beta\text{-ZrNCl}$ . Co-intercalation of tetrahydrofuran with lithium in  $\beta\text{-ZrNCl}$  layered crystal / Ohashi M., Uyeoka K., Yamanaka S., Hattori M. // Chem. Lett.— 1990.— № 1.— С. 93—96.— Англ.

С помощью одномерных карт электронной плотности, построенных по данным порошковой дифракции, исследована интеркаляция молекул ТГФ и ионов  $\text{Li}^+$  в кристалле  $\beta\text{-ZrNCl}$ . Найдено, что молекулы ТГФ располагаются между слоями  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ . В фазе с меньшим межслоевым расстоянием (1,49 нм) образуется монослой с молекулами, ориентированными перпендикулярно слоям в исходной структуре, а в фазе с большим расстоянием (1,85 нм) — двойной слой с сохранением ориентации молекул. Ионы  $\text{Li}^+$  располагаются в центре межслоевого пространства и координируются с молекулами ТГФ через атомы О. При увеличении конц-ии  $\text{Li}^+$  межслоевое расстояние уменьшается, как считают авт., за счет электростатич. взаимодействия. В. Г. Цирельсон

X.1990, N19

*Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>*

*1990*

) 22 Б2023. Кристаллографическое изучение *in situ* кубического диоксида циркония, стабилизированного азотом при высокой температуре. *Etude cristallographique in situ de la zircone cubique stabilisée par l'azote à haute température / Pialoux André, Achour Mohamed // C. r. Acad. sci. Ser. 2.— 1990.— 310, № 9.— С. 1207—1211.— Фр.; рез. англ.*

С применением метода высокотемпературной рентгенографии изучены образцы оксинитрида Zr (I), полученные при обработке в атмосфере N<sub>2</sub> смесей ZrO<sub>2</sub> и C при 800—1900° С. В интервале т-р 1100—1800° С I имеет кубич. решетку (СТ флюорита), состав его описан общей ф-лой ZrO<sub>2-x</sub>N<sub>2x/3</sub>□<sub>x/3</sub>, для изученных образцов состав соответствует ф-ле ZrO<sub>1,80</sub>N<sub>0,10</sub>□<sub>0,10</sub> и не изменяется в указанном интервале т-р. Значение *a* I при росте т-ры от 1100 до 1800° С линейно меняется: 0,5165—0,5218 нм. При т-ре <1100° С начинается распад I на монокл. модификацию ZrO<sub>2</sub> и ромбоэдрич. фазу Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, для к-рой при 20° С параметры гексагон. решетки *a* 0,956, *c* 1,764 нм. М. Б. Варфоломеев

*Структура*

*X·1990, № 22*

$(\text{NH}_4)_2\overset{\gamma}{\text{Zr}}\text{F}_6$

1990

20 Б2303. Полиморфизм  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ . Polymorphism in  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ : [Pap.] 15th Congr. Int. Union Crystallogr., Bordeaux, 19—28 July, 1990 / Punte G., Spinelli S., Rivero B. E. // Acta crystallogr. A.— 1990.— 46, Suppl.— С. 352.— Англ.

Для кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  выявлено 2 полиморфа устойчивый в обычных условиях ромбич. с параметрами  $a$  13,395,  $b$  11,667,  $c$  7,72 Å и высокотрный устойчивый выше 381 К гексагон. с параметрами  $a$  6,69,  $c$  3,86. Термич. разл. имеет место при 485 К. С. В. Соболева,

( $T_2$ )

X.1991, № 20

1991

 $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$ 

Кристал-  
структур

Х. 1992, N/3

13 Б2048. Кристаллические структуры пентафторцирконатов  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$ . The crystal structures of ammonium pentafluozirconates  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$ : [Abstr.] Pap. 13th Int. Symp. Fluorine Chem., Bochum, Sept. 2–6, 1991 / Tkachev V. V., Davidovich R. L. // J. Fluor. Chem.— 1991.— 54, № 1—3.— С. 393.— Англ.

Определены крист. структуры пентафторцирконатов  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) и  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  (II). Кристаллы I монокл., ф. гр.  $P2_1/n$ , параметры решетки:  $a$  10,723,  $b$  7,529,  $c$  6,761 Å,  $\beta$  78,24(2)°; Z 4. Межатомные расстояния Zr—F варьируют 2,010—2,249 Å, длина связи Zr—O ( $\text{H}_2\text{O}$ ) составляет 2,261 Å. Кристаллы II монокл., ф. гр.  $P2_1/b$ , параметры решетки:  $a$  7,973,  $b$  7,923,  $c$  7,911 Å,  $\gamma$  121,68°; Z 4. Изоструктурный  $\text{TlZrF}_5$  II построен катионами  $\text{NH}_4^+$  и слоями  $(\text{ZrF}_5)_n^{n-}$ , образованными комбинированием групп  $\text{ZrF}_8$  посредством общего ребра и 4 общих вершин. Подтверждены теор. предсказания о более выраженном полимерном характере структуры II по сравнению со структурой I.

Ф. М. Спиридонов

*NH<sub>4</sub>ZrF<sub>5</sub>*

*1991*

3 Б2014. Кристаллическая структура безводного пентафтороцирконата аммония / Ткачев В. В., Давидович Р. Л., Атовмян Л. О. // Координац. химия.— 1991.— 17, № 11.— С. 1483—1484.— Рус.

Исследована крист. структура  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$ : монокл. сингония,  $a$  7,973,  $b$  7,923,  $c$  7,911 Å,  $\beta$  121,68°,  $Z$  4, ф. гр.  $P2_1/b$ . Кристаллы  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  построены из катионов  $\text{NH}_4^+$  и анионных полимерных слоев  $(\text{ZrF}_5)_n^{n-}$ , образованных объединением полиэдров  $\text{ZrF}_8$ , имеющих конфигурацию тригон. призмы с двумя центрированными гранями. В полимерном слое полиэдры циркония делят общее ребро с соседним полиэдром и четыре вершины с четырьмя др. полиэдрами. Длины связей Zn—F 2,007—2,196 Å. Катионы  $\text{NH}_4^+$  окружены 10 атомами F. Расстояния N...F 2,775—3,564 Å. Кристаллы  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  изоструктурны  $\text{TlZrF}_5$ .

*1992, № 3*