

На правах рукописи



Знаменков Константин Олегович

**НОВЫЕ НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ:
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА В
ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.**

02.00.01-неорганическая химия

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук**

Москва - 2004

Работа выполнена в лаборатории направленного неорганического синтеза кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент
Морозов Игорь Викторович

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор
Троянов Сергей Игоревич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Зеленцов Вячеслав Васильевич

кандидат химических наук,
ст.н.с.
Рыбаков Виктор Борисович

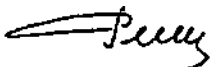
Ведущая организация Институт Общей и
Неорганической химии им. Н.С.
Курнакова (ИОНХ РАН)

Защита состоится 4 июня 2004 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ

Автореферат разослан "28" апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



/Решетова Л.Н7

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Безводные нитраты и нитратные комплексы d-металлов, а также некоторых непереходных элементов вплоть до настоящего времени остаются малоизученными, несмотря на то, что многие гидраты нитратов хорошо известны и широко используются как в промышленности, так и в лабораторной практике.

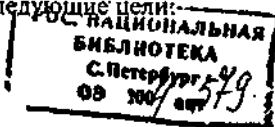
Благодаря особенностям нитратного аниона как лиганда слабого поля с относительно коротким расстоянием O—O и значительным разнообразием способов координации, нитратные комплексы характеризуются уникальным кристаллическим строением, в частности, склонностью атомов-комплексобразователей формировать необычные координационные полиэдры и проявлять высокие координационные числа (КЧ).

Одна из наиболее интересных особенностей многих безводных нитратов и нитратных комплексов d- металлов, а также некоторых s- и p- элементов состоит в их способности переходить в газовую фазу. До настоящего времени в литературе имеются лишь отдельные публикации по изучению газовой фазы нитратов, многие соединения остаются практически неизученными. Между тем, нитраты, способные переходить в газовую фазу, являются перспективными соединениями для получения оксидных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Несомненный научный и практический интерес представляет исследование процесса термоллиза гидратов нитратов, а также нитратометаллатов нитрония и нитрозония, так как эти соединения могут быть использованы для получения оксидных материалов. Привлечение таких экспериментальных подходов, как масс-спектральный анализ газообразных продуктов разложения, синтез промежуточных продуктов термоллиза и изучение их кристаллического строения делает подобное исследование наиболее эффективным.

Таким образом, объекты данного исследования - безводные нитраты и нитратометаллаты переходных элементов (Mn, Fe, Co, Si, Zn, Zr, Hf) а также нитратные комплексы Be и In, многие из которых обладают способностью к сублимации. Разработка методов синтеза данных соединений, изучение их кристаллического строения и свойств в газовой фазе является весьма актуальной задачей, ее решение позволит выявить основные закономерности кристаллического строения и способности переходить в газовую фазу.

Цель работы. В данной работе ставились следующие цели:



1. Усовершенствовать уже известные методы синтеза нитратных комплексов.
2. Разработать новые, оригинальные синтетические подходы, которые позволят не только существенно упростить получение известных безводных нитратов и нитратных комплексов, но и синтезировать ранее неизвестные соединения.
3. Изучить кристаллическое строение полученных безводных нитратов и нитратных комплексов методом рентгеноструктурного анализа (РСТА).
4. Определить состав пара ряда нитратов, способных переходить в газовую фазу, масс-спектрометрически.
5. Изучить термолитз ряда нитратов при пониженном давлении с привлечением таких подходов, как высокотемпературная масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, встречный синтез и рентгеноструктурное исследование соединений - интермедиатов.
6. Выявить взаимосвязь между кристаллическим строением нитратов и их способностью переходить в газовую фазу.

Научная новизна.

1. Разработан новый, оригинальный метод синтеза, а также усовершенствованы известные методики, с помощью которых получено 17 нитратных комплексов, причем 8 соединений синтезировано впервые.
2. Впервые определено кристаллическое строение 16 нитратных комплексов. Среди структурно изученных соединений - безводные нитраты d- металлов и индия, обладающие каркасным кристаллическим строением, слоистые нитратометаллаты нитрозония, а также островные нитратометаллаты с такими одновалентными катионами, как NO^+ , NO_2^+ , Na^+ , Ag^+ .
3. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии получены новые данные о составе газовой фазы исследуемых соединений. Для безводного нитрата меди (II) определены энтальпии сублимации и димеризации. Впервые установлены масс-спектры HNO_3 , $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
5. Для гидрата нитрата меди (II) и нитратных комплексов железа (III) исследован процесс термического разложения в вакууме, показана возможность образования безводных нитратов и их перехода в газовую фазу.

Практическая значимость. Разработанный метод синтеза может быть использован для получения разнообразных нитратных комплексов. Исследование процессов сублимации и термолитза нитратных комплексов позволит использовать их в качестве прекурсоров для нанесения оксидных пленок через газовую фазу. Результаты рентгеноструктурного исследования вносят

фундаментальный вклад в неорганическую химию неорганических нитратов и могут быть использованы, наряду с термодинамическими характеристиками процессов сублимации, в качестве справочных данных.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на нескольких российских и международных конференциях, в том числе на 1-й, 2-й и 3-й Национальных кристаллохимических конференциях (п. Черноголовка, Моск. Обл.), международных конференциях студентов и аспирантов «Ломоносов-99», 2000, 2001 (Москва), конкурсе научных работ «Ломоносовские чтения 2000» (заняла 1 место по секции «Б») а также на международной конференции "Festkörperchemie als Grundlage der Materialforschung", Бонн, 1994.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в российских и зарубежных журналах, а также тезисы 8 докладов на различных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включая 38 таблиц и 34 рисунка. Список литературы содержит 86 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В соответствии с целями и задачами данной работы приводится обзор основных методов синтеза, кристаллографических и физико-химических свойств нитратных комплексов. Рассмотрены вопросы применения высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования газовой фазы химических соединений. Далее приведены данные по термической устойчивости и результатам масс-спектрального исследования газовой фазы вышеназванных нитратных комплексов.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИЛ. Исходные реактивы и методы исследования

В работе в качестве исходных реактивов были использованы следующие вещества: металлические Be, Co, Cu, Fe, Mn марки «х.ч.», In, Zr и Hf марки «о.с.ч.», нитраты $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaNO_3 , AgNO_3 марки «х.ч.» а также CuO и P_2O_5 марки «х.ч.», CoF_3 ("purum" фирмы "ChemPur"). В качестве растворителей были использованы этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и нитрометан CH_3NO_2 марки «х.ч.».

Рентгенофазовый анализ (РФА) промежуточных и конечных продуктов синтеза проводился с использованием дифрактометров ДРОН-4 и СТОВЕ (CuK α и CuK α i - излучение соответственно). Для проведения рентгенофазового анализа образцы неустойчивых на воздухе соединений готовили в сухой камере в атмосфере азота, накрывая кювету с образцом полистирольной пленкой. Обработка рентгенограмм проводилась с использованием пакета программ POWDER, разработанного на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ, а также пакета программ фирмы СТОВЕ. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных WINXPOW.

Рентгеноструктурный анализ (РСТА). Неустойчивые на воздухе кристаллы отбирали под слоем вазелинового масла или в сухой камере в атмосфере азота или аргона, помещали в пирексовые капилляры, которые затем запаивали. Предварительный отбор кристаллов проводили с помощью поляризационного микроскопа. Сбор рентгенографических данных проводили на четырехкружном дифрактометре Euraf-Nonius CAD-4, либо на дифрактометре с двухкоординатным детектором IPDS (Stoe) (в обоих случаях Mo K α - излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Кристаллографические расчеты проводили при помощи пакетов программ SHELXS-86 (прямые методы) и SHELXS-93 (уточнение методом наименьших квадратов). Эта часть работы была выполнена совместно с д.х.н., проф. СИ. Трояновым (кафедра физической химии Химического факультета МГУ).

Масс-спектральные исследования ГВТМС газовой фазы проводили на масс-спектрометрах MX-1303 и МИ-1201, переоборудованных для проведения высокотемпературных термодинамических исследований. В эксперименте использовали двоянную платиновую, а также одинарную кварцевую одностепенные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии 600 для платиновой и 100 для кварцевой. Масс-спектры регистрировали при ускоряющем напряжении 2 и 3 кВ, ионизирующем напряжении 75 эВ, токе эмиссии 1 μA . Нагрев эффузионной камеры осуществляли электрической печью сопротивления, изготовленной из молибденовой проволоки и армированной алундом.

Измерение термо-ЭДС производилось платино-платинородиевой термопарой, приваренной точечной сваркой непосредственно к камере в случае платиновой ячейки или к держателю тигля в случае кварцевой ячейки. Регистрация термо-ЭДС осуществлялась компенсационным методом приборами РИФ-01 и ПП-2. Для обеспечения постоянства температуры

использовался регулятор температуры РИФ-01, поддерживающий температуру с точностью ± 0.1 К.

Отделение полезного сигнала от фонового осуществлялось с помощью подвижной заслонки, передвигаемой сильфонным, механизмом.

Обработка результатов масс-спектральных экспериментов по II закону термодинамики проводилась с помощью программы, разработанной к.х.н. Е.Б. Рудным, (кафедра физической химии Химического факультета МГУ), а также использовалась программа "ORIGIN", в том числе и для обработки результатов экспериментов по изотермическому и политермическому испарениям.

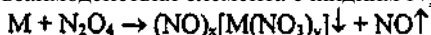
Также для исследования процессов термализа и сублимации в изучаемых системах использовался вакуумный пост с форвакуумным насосом, обеспечивающим рабочее давление до 0,1 Па. Нагрев ампул с исследуемыми веществами осуществлялся в динамическом вакууме при помощи трубчатой печи, температура регулировалась трансформатором ЛАТР и контролировалась ртутным термометром с точностью ± 1 К.

И.2. Синтез нитратных комплексов

Для синтеза нитратных комплексов в настоящей работе использовались как уже известные методики, так и разработанные впервые.

Из известных методик применялись взаимодействие металлов и их хлоридов с оксидами азота N_2O_4 и N_2O_5 . Безводные хлориды металлов получали прямым хлорированием металла в токе сухого хлора. Таким методом были получены следующие хлориды: $BeCl_2$, $InCl_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, **$HfCl_4$** , выход составил от 60 до 95 %.

Для ряда металлов нитратные комплексы были получены путем прямого взаимодействия элемента с жидким N_2O_4 по реакции



Таким образом были получены $NO[Cu(NO_3)_3]$, $NO[Mn(NO_3)_3]$, $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$. Для синтеза $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$ использовался безводный хлорид бериллия.

Синтез N_2O_4 заключался в разложении нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ с последующей конденсацией образующегося NO_2 в специальном реакторе, содержащем металл или хлорид, при $-15^\circ C$. После проведения реакции образовавшийся оксид свинца регенерировали, заливая концентрированной азотной кислотой, при этом вновь образовывался нитрат свинца.

N_2O_5 в данной работе был получен двумя методами - как по известной, так и по оригинальной методике, разработанной в нашей лаборатории. Синтез по известной методике заключался в отгонке

N₂O₅ из смеси безводной HNO₃ и P₄O₁₀ в токе озонированного кислорода и последующей конденсацией его при температуре -30 °С в специальный реактор, охлаждаемый парами жидкого азота. Озонированный кислород получали пропуская кислород через озонатор оригинальной конструкции с тлеющим разрядом при напряжении 10 kV.

Методика, разработанная в нашей лаборатории, состояла в том, что пары безводной азотной кислоты, образующиеся при ее кипячении, пропускали через осушительную колонку с P₄O₁₀ и также конденсировали при температуре около -30 °С в специальный реактор, охлаждаемый парами жидкого азота.

В обоих случаях конденсация пентаоксида азота проводилась непосредственно в реактор, в котором находился безводный галогенид металла, что позволяло уменьшить потери на испарение, а также избежать хранения взрывоопасного реагента. К преимуществам оригинального метода можно отнести отсутствие необходимости использования озонированного кислорода, что сильно упрощает аппаратное оформление эксперимента, к недостаткам - наличие в полученном продукте примеси азотной кислоты.

Синтез нитратных комплексов взаимодействием с N₂O₅ заключался в следующем: безводный хлорид металла помещался в специальный реактор, служивший для конденсирования пентаоксида диазота при температуре около -30 °С и имевший выход в атмосферу через осушительную колонку с P₂O₅. Двухкратный избыток пентаоксида диазота конденсировался в реакторе в течение 30 минут, затем температура в реакторе увеличивалась примерно до 0 °С, при этом в течение примерно 10 минут проходила бурная реакция.

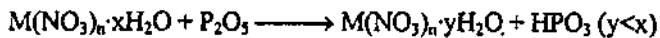


Для выделения нитратных комплексов в виде поликристаллических образцов использовалась очистка испарением и сублимацией в вакууме, для чего по прошествии 12 часов выдержки при комнатной температуре реактор подсоединяли через азотную ловушку к вакуумному посту и нагревали. Сначала при осторожном нагреве теплой водой 20-80 °С из реакционной смеси удаляли избыток оксидов азота и хлориды нитроила и нитрозила, при этом происходило плавление и вскипание, вследствие чего нагрев приходилось вести с большой аккуратностью. Затем вещество твердело, реактор помещали в печь и возгоняли в вакууме на охлаждаемую поверхность. Таким образом были синтезированы NO₂[Zr(NO₃)₅] и NO₂[Hf(NO₃)₅], безводный нитрат индия 1п(Шз)₃ синтезировали по такой же схеме, однако, из-за отсутствия у

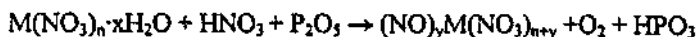
данного вещества способности к сублимации, поликристаллический образец был синтезирован медленным охлаждением расплава в вакууме.

Для синтеза нитратных комплексов в нашей лаборатории был разработан новый метод, отличающийся высоким выходом и простотой аппаратного оформления. Метод заключается в следующем: гидрат нитрата переходного металла или смесь гидратов нитратов переходного и щелочного металлов в количестве 1-2 г. при небольшом нагревании растворяются в безводной азотной кислоте (5-10 мл) и помещаются в специальный реактор - эксикатор в присутствии фосфорного ангидрида. Затем эксикатор вакуумируется и оставляется до испарения жидкой фазы/ В зависимости от природы металлов, а также количества осушителя и числа циклов осушки из исходных гидратов нитратов можно получить гидраты с меньшим числом кристаллизационной воды, безводные нитраты, нитратометаллаты нитрония и нитрозония, либо, в случае использования смеси гидрата нитрата в смеси с нитратом щелочного металла, нитратометаллаты щелочных металлов.

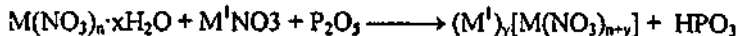
Процессы, протекающие в данной системе, можно описать следующим образом. Азотная кислота и растворенная в ней вода испаряются и взаимодействуют с фосфорным ангидридом. При этом образуются нелетучие- фосфорные кислоты и азотный ангидрид, N_2O_5 , который легко возгоняется и частично разлагается на NO_2 (N_2O_4) и O_2 , о чём свидетельствует бурая окраска газовой фазы внутри эксикатора. Окислы азота поглощаются исходным азотнокислым раствором, в результате чего он превращается в азотнокислый олеум, обогащенный диоксидом азота. В среде азотнокислого олеума молекулы воды из координационного окружения атома металла химически взаимодействуют с окислами азота и замещаются нитратными анионами. Взаимодействие протекает в течение 5-10 дней вплоть до полного исчезновения жидкой фазы и формирования кристаллического продукта. Совокупность процессов, протекающих в эксикаторе, описывается следующими схемами:



в случае образования гидрата нитрата с меньшим количеством кристаллизационной воды или полной дегидратации ($y=0$) или



в случае образования нитрозониевого комплекса, или же



в случае образования нитратометаллата щелочного металла.

Таким методом из соответствующих гидратов были синтезированы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NO})[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$, а также нитратокупраты $\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ в случае использования смеси нитрат меди - нитрат щелочного металла.

Синтетические подходы, использованные в данной работе, можно обобщить в следующей таблице.

Таблица 1. Синтез нитратных комплексов.

Синтезы с использованием жидкого N_2O_4 .		
Соединение	Исходное вещество	Условия
$(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]$	BeCl_2	$\text{BeCl}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 / \text{EtOAc}$ 12 ч, полное удаление EtOAc в вакууме
$\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$	Mn	$\text{Mn} + \text{N}_2\text{O}_4 / \text{EtOAc}$, промывка осадка N_2O_4
$(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$	Co	$\text{Co} + \text{N}_2\text{O}_4 / \text{EtOAc}$, промывка осадка N_2O_4
$\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$	Cu	$\text{Cu} + \text{N}_2\text{O}_4 / \text{EtOAc}$ 12 ч, высаливание избытком N_2O_4
Синтезы с использованием N_2O_5 .		
Соединение	Исходное вещество	Условия
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	CoF_3	$\text{CoF}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$, 2 ч, последующее высушивание при 20°C
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	InCl_3	$\text{InCl}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$, 12 ч, последующий термолиз при 130°C в вакууме
$\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3]$	ZrCl_4	$\text{ZrCl}_4 + \text{N}_2\text{O}_5$, 12 ч, последующая возгонка при 130°C в вакууме
$\text{NO}_2[\text{Hf}(\text{NO}_3)_3]$	HfCl_4	То же

Синтезы в реакторе-эксикаторе над F_2O_5.		
Соединение	Исходное вещество	Продолжительность синтеза до полного испарения жидкой фазы, сут.
$Mn(NO_3)_2$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2
$Co(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	10
$NO[Cu(NO_3)_3]$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	14
$NO[Fe(NO_3)_4]$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	14
$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	1
$Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2 недели выдержки при 80 °С, последующая перекристаллизация из нитрометана
$Ag_2Cu[(NO_3)_4]$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + AgNO_3$	2 цикла по 7 дней
$Na_2Cu[(NO_3)_4]$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + NaNO_3$	То же
Синтез термоллизом и сублимацией в вакууме.		
Соединение	Исходное вещество	Условия
$Cu(NO_3)_2$	$NO[Cu(NO_3)_3]$	Разложение при 100 °С, возгонка при 160 °С
$Cu(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Нагрев до 80 °С 3 часа, возгонка при 160 °С 1 час
$Be_4O(NO_3)_6$	$(NO)_2[Be(NO_3)_4]$	Термоллиз при 100 °С, возгонка при 130 °С на водоохлаждаемую поверхность
$NO_2[Fe(NO_3)_4]$	$NO[Fe(NO_3)_4]$	Термоллиз и возгонка при 100 °С

II.3. Кристаллические структуры нитратных комплексов.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определено кристаллическое строение синтезированных соединений. Кристаллографические данные для исследованных структур представлены в таблицах 2-5.

Таблица 2.

Кристаллографические характеристики и детали съемки $(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]$ (I), $\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$ (II), $(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ (III), $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Хар - ка	I	II	III	IV
Сингония	Ромбическ	Ромбическ	Моноклинн.	Моноклинн.
Пр. группа	Fdd2	Pca2 ₁	C2/c	P2(1)/m
a (Å)	13.471(4)	9.414(2)	14.436(3)	4.653(1)
b (Å)	23.910(6)	15.929(3)	19.154(4)	11.083(2)
c (Å)	6.229(2)	10.180(2)	13.724(3)	6.995(1)
α (°)				
β (°)			120.90(3)	100.81(3)
γ (°)				
V (Å ³)	2006.3(1)	682.1(1)	3256(1)	354.33(13)
Z	8	8	12	2
D _{выч} (г см ⁻³)	2.099	2.358	2.246	2.608
μ(Mo Kα)(см ⁻¹)	2.30	17.94	16.89	3.137
R ₁	0.041	0.0286	0.089	0.0279
wR ₂	0.064	0.0770	0.289	0.0660

Структура (I) состоит из катионов NO^+ и анионов $[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (рис. 1). Анионы $[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ располагаются на поворотной оси симметрии второго порядка, параллельной кристаллографической оси z. Соединение (I) - единственный пример тетранитратометаллатного комплекса, в котором центральный атом металла имеет тетраэдрическое окружение, а все нитратные группы монодентатны, что обусловлено малым ионным радиусом бериллия.

Структура (II) содержит два кристаллографически независимых атома марганца, атом Mn(1) координирует 6, а Mn(2) - 7 атомов кислорода. Каждый атом марганца координирует 5 нитратных групп. Четыре нитратные группы являются бидентатными мостиковыми и связывают четыре соседних атома марганца. Пятая нитратная группа является бидентатной хелатной в координационном окружении Mn(1) и бидентатной мостиковой для Mn(2). В структуре имеются два различных слоя состава $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]_n$, лежащие параллельно xOz (рис. 2). Каждый слой

содержит атомы Мп только одного типа.

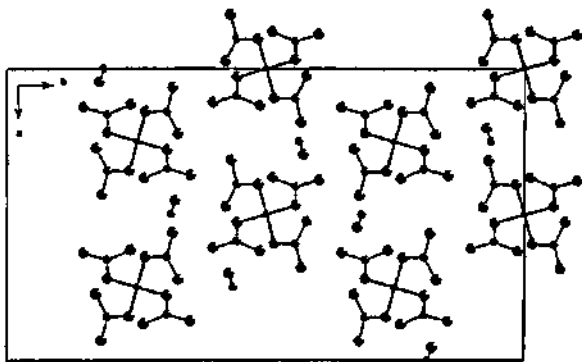


Рис. 1. Проекция структуры $(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO})_4]$ вдоль оси с.

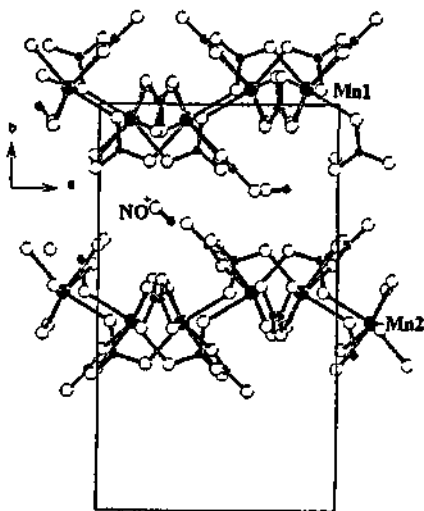


Рис.2. Слои $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]_n$ в структуре $\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$.

Структура (III) является островной и содержит изолированные анионы $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ подобно $(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO})_4]$. Однако, в этом соединении реализуется другой структурный тип из-за различия в форме и размере анионов. Структура содержит три кристаллографически независимых аниона $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (КЧ (Co) =

6), образованные двумя бидентатными и двумя монодентатными нитратными группами.

Структура (IV) содержит сетчатые слои $[\text{Cu}(\text{KO}_3)_3]^{n*}$ лежащие параллельно плоскости XY0, и катионы NO^+ , располагающиеся между ними.

В структуре (IV) атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами кислорода по вершинам почти правильного квадрата (среднее расстояние Си - О 1.964 А) и принадлежат четырёх нитратным группам. Две мостиковые нитратные группы $\text{N}(1)\text{O}_3$ в транс-положении связывают соседние квадраты $[\text{CuO}_4]$ по анти - анти - типу в бесконечные зигзагообразные цепи, проходящие вдоль оси Y. Две другие мостиковые нитратные группы $\text{N}(2)\text{O}_3$ образуют удлинённые связи Си-О (2.539 А) с двумя соседними цепями по син- анти- типу, дополняя координацию атома Си до искажённой октаэдрической (тип координации 4+2) и объединяя цепи в слои состава $[\text{Cu}(\text{KO}_3)_3]^{n+}$, которые лежат параллельно плоскости хуО.

Таблица 3.

Кристаллографические характеристики и детали съёмки $\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ (V), $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ (VI), $\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ (VII), $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ (VIII).

Хар - ка	V	VI	VII	VIII
Сингония	Моноклин.	Тетрагон.	Триклинная	Моноклин.
Пр. группа	$P2_1/n$	$I4_1/a$	P-1	$P2(1)/c$
a (Å)	12.827(2)	13.772(2)	7.580(2)	7.021(2)
b (Å)	11.909(2)	26.311(5)	8.169(3)	7.661(2)
c (Å)	13.369(2)		8.558(3)	9.033(3)
α (°)			65.59(3)	
β (°)	90.83(2)		87.01(3)	90.42(3)
γ (°)			86.10(3)	
V (Å ³)	2042.0(6)	682.1(1)	481.3(3)	485.9(2)
Z	8	16	2	2
$D_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	2.276	2.381	3.639	2.444
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (см ⁻¹)	1.584	1.007	6.304	2.421
R_1	0.0663	0.0356	0.0286	0.0250
wR_2	0.0836	0.0969	0.0557	0.0632

Кристаллическая структура (V) состоит из катионов NO_2^+ и анионов $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$. Катионы NO_2^+ окружают анионы $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ по вершинам искаженного куба. Атом железа в анионе тетраэдрически

окружен четырьмя нитратными группами и имеет сильноискаженное додекаэдрическое окружение восемью атомами кислорода нитратных групп (расстояния Fe - O от 2.067 до 2.198 А, среднее расстояние 2.134А)

Структура (VI) также состоит из катионов NO_2^+ и анионов $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$. Их взаимное расположение менее упорядочено, чем в структуре $\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$. Каждый пентанитратоцирконатный анион окружен пятью катионами NO_2^+ , формируя сильно искаженную тетрагональную пирамиду. В анионе все нитратные группы бидентатны и расстояния Zr - O лежат в пределах 2.233 - 2.386 А (среднее расстояние 2.293 А). Соединение NCbtHftNC^+ было найдено изоструктурным (VI) по результатам РФ А.

Структуры (VII) и (VIII) являются островными. Они состоят из катионов Na^+ ($\text{Ag}(1)^{1*}$ и $\text{Ag}(2)^*$) и изолированных анионов $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2*}$, имеющих сходное строение (в структуре $\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ присутствуют 2 кристаллографически независимых аниона).

В тетранитратокупратных анионах данных структур атом меди имеет центросимметричное квадратное окружение, образованное четырьмя атомами О различных NO_3^- групп (среднее расстояние Cu-О составляет от 1.958 до 1.966 А)

Таблица 4.
Кристаллографические характеристики и детали съемки $\text{In}(\text{MO}_3)_3$ (IX), $p\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ (X), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (XI), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (XII).

Хар - ка	IX	X	XI	XII
Сингония	Тригонал.	Ромбич.	Кубическая	Тригональн.
Пр. группа	$R\bar{3}$	$R\bar{3}m$	$Ra\bar{3}$	$R\bar{3}$
a (Å)	17.125(3)	14.161(5)	7.527 (2)	10.500(2)
b (Å)	17.125(3)	7.516(3)		12.837(3)
c (Å)	7.656(2)	12,886(2)		1225.7(4)
V (Å ³)	1944.5(7)	1371,5(1,2)	426.4(2)	
Z	12	12	4	12
$D_{\text{теор}}$ (г см ⁻³)	3.064	2,725	2,787	2.974
ρ (Мо К α)(см ⁻¹)	3.668	47,5	30.52	41.55
R_1	0.0231	0,062	0.0987	0.0354
wR ₂	0.0422	0,061	0.2911	0.0648

Кристаллическая структура $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ является каркасной. Каждый из четырёх кристаллографически независимых атомов индия окружен атомами кислорода шести мостиковых бидентатных нитратных групп с образованием слабоискаженных октаэдров.

Степень и тип искажения координационных полиэдров [1пОб] несколько различаются. Так, атом индия 1п(1) имеет координационное окружение с симметрией C_{3v} , соответствующее октаэдру, сжатою вдоль оси C_3 (расстояние 1п-0 2.224 А). Аналогичный, но менее симметричный тип искажения (C_3) имеет атом 1п(2) (среднее расстояние 1п-0 2.166 А). Атом 1п(3) располагается в центре инверсии и образует искаженный октаэдр [1пОб], вытянутый вдоль противоположных граней (расстояния 1п-0 2.192-2.202 А). Наиболее искажено координационное окружение атома 1п(4), находящегося в общем положении: одно из шести расстояний 1п(4)-0 (2.296 А) заметно больше пяти остальных (2.116 - 2.211 А). Атомы индия объединены в трёхмерный каркас мостиковыми бидентатными нитратными группами шести типов, пять из которых образуют связи по син-анти-, а одна — по анти-анти типу.

Структура $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ содержит атомы меди двух типов. Ближайшее координационное окружение каждого из них - квадрат с расстояниями Си - О 1.92 - 2.00 А (среднее 1,96 А). Все нитратные группы являются мостиковыми и объединяют квадраты $[\text{CuO}_4]$ в трехмерный каркас. По направлению оси у в структуре можно выделить бесконечные зигзагообразные цепи, состоящие из

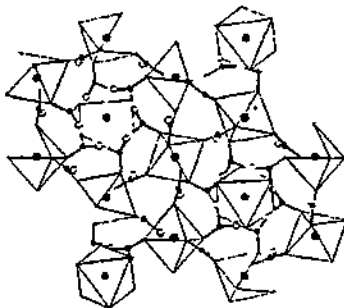


Рис. 3. Проекция элементарной ячейки $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ вдоль оси с.

квадратов $[\text{Cu}(2)\text{O}_4]$, соединенных нитратными группами. Вершина 0(2) каждого из таких квадратов дополнительно координируется атомом Си'(2) соседнего квадрата под углом 56.9° к его плоскости (расстояние Си'(2) - 0(2) 2.35 А). Между собой цепи объединены в каркас через мостиковые нитратные группы и квадраты $[\text{Cu}(1)\text{O}_4]$ так, что один квадрат связан мостиковыми нитратными группами с четырьмя различными цепями.

Кубическая структура $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ оказалась изотипной структуре $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, как выяснилось из сравнения рентгенограмм

поликристаллических образцов. Параметр элементарной ячейки нитрата марганца $a = 7.527(2)$ Å очень близок к соответствующему параметру 7.477 Å для $Mg(NO_3)_2$, что можно объяснить близостью ионных радиусов для Mn^{2+} (0.881 Å) и Mg^{2+} (0.86 Å). Атом марганца имеет centrosymmetric, хотя и искаженное октаэдрическое окружение, образованное атомами кислорода нитратных групп на среднем расстоянии $Mn - O$ 2.241 Å, значения углов $dis - Mn - O - Mn$ составляют $73.4(4)$ и $106.76(4)^\circ$, что соответствует октаэдру, вытянутому вдоль поворотной оси третьего порядка.

В структуре $Co(NO_3)_2$ присутствуют два кристаллографически независимых атома кобальта с искаженным октаэдрическим координационным окружением и две различных нитратных группы. Атомы $Co(1)$, $Co(2)$ и $N(2)$ располагаются в центрах инверсии $1, \bar{3}$ и на поворотной оси третьего порядка соответственно. Поэтому $Co(2)$ имеет самое симметричное окружение шестью эквивалентными нитратными группами и плоскость нитратной группы $N(2)O3$ перпендикулярна оси c . Каждая нитратная группа является тридентатной мостиковой и соединяет три различных октаэдра CoO_6 - В целом, структура $Co(NO_3)_2$ представляет собой трехмерный каркас.

Таблица 5.

Кристаллографические характеристики и детали съемки $Be_4O(NO_3)_6$ (XIII), $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (XIV), $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (XV).

Хар - кА	XIII	XIV	XV
Сингония	Тригональная	Моноклиная	Орторомбическ.
Пр. группа	$R\bar{3}$	$P2_1/C$	$Pbca$
a (Å)	13.638(3)	6,377(1)	9.719(2)
b (Å)		8,548(1)	5.864(1)
c (Å)	6.475(2)	9,769(1)	17.768(4)
β ($^\circ$)		100,41(1)	
V (Å ³)	1043.0(5)	523,7(2)	1012.64(35)
Z	3	4	8
$D_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	2.026	2,607	2.721
μ (Mo K_α) (см ⁻¹)	2.16	41,6	1.007
R_1	0.0585	0,032	0.0356
wR_2	0.1477	0,034	0.0813

Структура XIII состоит из тетраядерных молекул $Be_4O(BO_3)_6$. В центре молекулы находится четырехкоординационный атом кислорода, образующий тетраэдрическую группу OBe_4 . Шесть бидентатных нитратных групп стягивают каждое из шести $Be-Be$

ребер тетраэдра. В трех кристаллографически независимых молекулах $\text{Ve}_4\text{O}(\text{VO}_3)_6$ расстояния $\text{Ve}-\text{O}$ в тетраэдрах Ve_4O находятся в интервале 1.59(3)-1.64(1) А, при среднем значении 1.61 А.

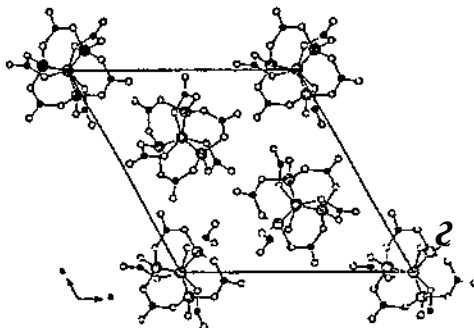


Рис. 4. Проекция элементарной ячейки $\text{Ve}_4\text{O}(\text{VO}_3)_6$ вдоль оси с.

Основу координационного окружения атома меди в структуре (XIV) составляют четыре атома кислорода трех нитратных групп и одной молекулы воды на расстояниях 1.93 - 1.99 А от атома меди, которые располагаются в вершинах слабоискаженного квадрата. Посредством мостиковых нитратных групп по направлению оси у формируются бесконечные зигзагообразные цепи, дополнительно укрепленные с помощью водородных связей типа $\text{O}(7) - \text{H}(2) - \text{O}(3)$ (расстояние $\text{O} - \text{O}$ 2.912(6) А). Еще - одна • связь $\text{Si} - \text{O}$ (2.33 А) направлена под углом 74.9° к плоскости квадрата. Она дополняет координацию атома меди и связывает соседние цепи в слое. Слои располагаются параллельно плоскости Oyz и соединены между собой другой водородной связью $\text{O}(7) - \text{H}(1) - \text{O}(2)$, расстояние $\text{O} - \text{O}$ 7.628 А (рис. 5).

В структуре (XV) основу координационного окружения атома цинка составляет сильноискаженный октаэдр из атомов кислорода на расстояниях $\text{Zn} - \text{O}$ 1.999 - 2.223 А (среднее расстояние 2.122 А). В координационное окружение атомов цинка входят пять атомов кислорода четырех бидентатных нитратных групп и атома кислорода из молекулы воды. Посредством мостиковых $\text{N}(1)\text{O}_3$ групп данные октаэдры соединяются в бесконечные зигзагообразные цепи, проходящие вдоль оси а. Посредством нитратных групп $\text{N}(2)\text{O}_3$ эти цепи объединяются в гофрированные слои, лежащие параллельно плоскости Oab . Дополнительно данные слои укрепляются с помощью водородных связей вида $\text{O}(7) - \text{H}(1) - \text{O}(3)$ (расстояние $\text{O} - \text{O}$ 2.820 А). Между собой слои связаны водородными связями вида $\text{O}(7) - \text{H}(2) - \text{O}(5)$ (расстояние $\text{O} - \text{O}$ 2.873 А).

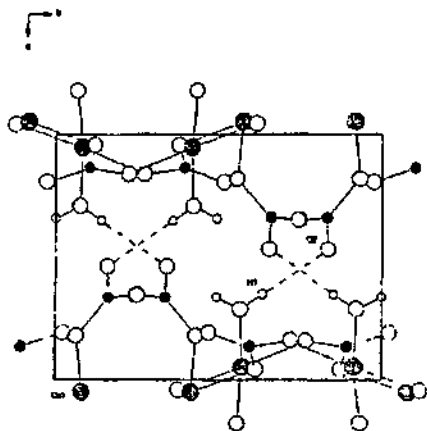


Рис. 5. Проекция структуры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вдоль оси с.

II.4. Масс-спектральные исследования.

В данной работе было проведено исследование газовой фазы различных нитратных комплексов.

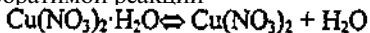
Для безводного нитрата меди (II) был получен масс-спектр, по II закону термодинамики рассчитана энтальпия сублимации, которая составила 128 ± 8 кДж/моль при средней температуре 410 К. Было подтверждено существование в насыщенном паре нитрата меди димерных молекул. По II закону термодинамики были рассчитаны стандартные энтальпии реакций димеризации и сублимации димера, которые составили -75 ± 6 кДж/моль и 71 ± 6 кДж/моль соответственно при средней температуре 410 К.

Также в настоящей работе было проведено исследование термоллиза $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Были использованы методы изотермического и политермического испарения. Выяснилось, что процесс термоллиза в вакууме протекает в четыре основные стадии.

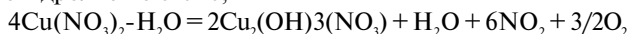
Первой стадией термоллиза ($50-80^\circ\text{C}$) в данных условиях является обратимая дегидратация с образованием моногидрата:



На второй стадии ($80-90^\circ\text{C}$) протекают две конкурирующие реакции - дегидратация моногидрата с образованием безводного нитрата меди по обратимой реакции

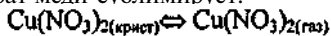


и пирогидроллиз по схеме,



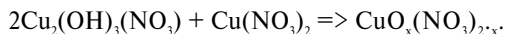
причем доля пирогидролитического разложения существенно снижается при уменьшении давления и увеличении поверхности испарения образца.

При термолитическом разложении на вакуумном посту на третьей стадии (100-150 °С) безводный нитрат меди сублимирует:



Рентгенофазовый анализ полученного на этой стадии возгона показал, что он представляет собой практически однофазный $3\text{-Cu(NO}_3)_2$.

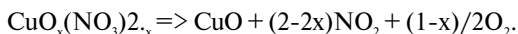
На третьей стадии при температуре 140-150°С также происходит взаимодействие тригидроксонитрата с безводным нитратом меди с образованием оксонитрата состава $\text{CuO}_x(\text{NO}_3)_{2-x}$ по схеме



Для подтверждения факта существования оксонитрата был проведен рентгенофазовый анализ полученного продукта, он показал, что образовалась смесь тригидроксонитрата с неизвестной фазой.

Также подтверждением факта образования оксонитрата может служить пониженное содержание кислорода в насыщенном паре продуктов термолитического разложения на данной стадии.

Далее, на четвертой стадии термолитического разложения, при температурах 170-190°С происходит разложение оксонитрата до оксида меди (II) по схеме



Для лучшей интерпретации данных по исследованию термолитического разложения $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ был впервые получен масс-спектр молекулы HNO_3 (табл. 6), азотная кислота была получена разложением в эффузионной ячейке Кнудсена кислого нитрата цезия $\text{CsNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$.

- Таблица 6.

Масс-спектр молекулы HNO_3 .

(Основные условия съёмки: $U_{\text{ион}} = 70 \text{ В}$, $U_{\text{уск}} = 3.00 \text{ кВ}$, $I_{\text{эмиссии}} = 0.9 \text{ мА}$)

	NO^+	NO_2^+	HNO_3^+
Полезный сигнал	18.5	100	3.2
Полный сигнал	25	100	3

При изучении термолитического разложения нитратов циркония и железа вызвал интерес тот факт, что при сублимации данных соединений в динамическом вакууме происходит кристаллизация из газовой фазы молекул $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ и $\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$, что было доказано методом РСТА. Однако, при изучении газовой фазы данных соединений методом высокотемпературной масс-спектрометрии в их

насыщенном паре не было обнаружено комплексных молекул нитратометаллатов, были зафиксированы только осколочные ионы, соответствующие молекулам $M(\text{NO}_3)_4$ и N_2O_5 . Это позволяет предположить, что сублимация NCbZrCNCb^+ и $\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ сопровождается диссоциацией, то есть при сублимации протекает следующая реакция:



Аналогичный процесс наблюдается и для $\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$.

Также в данной работе был впервые получен масс-спектр тринитрата кобальта (табл. 7), применялось охлаждение испарителя парами жидкого азота.

Таблица 7.

Масс-спектр $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ T 343 К.

Ион	Int	Ион	Int
Co^+	95.5	CoONO_2^+	10
CoO^+	100	CoNO_2NO_2	1.1
CoNO_2^+	0.7	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2^+$	59.1
CoNO_3^+	2.5	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3^+$	27.3

Объектами исследования в настоящей работе были выбраны в основном те нитратные комплексы, которые могут переходить в газовую фазу без разложения, или в ходе термолиты которых образуются такие соединения. После анализа результатов рентгеноструктурных и масс-спектральных экспериментов полученные данные можно обобщить в следующей таблице.

Таблица 8.

Обобщение данных рентгеноструктурного и масс-спектрального экспериментов.

Соединение	Тип стр-ры	КЧ и полиэдр центрального атома	Молекулы в газ. фазе
1	2	3	4
$\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$	молекулярн	4, тетраэдр	$\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$
$(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]$	островная	4, тетраэдр	$\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$
$\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$	каркасная	4, квадрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
$\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	слоистая	4, квадрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	слоистая	4, квадрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$	островная	4, квадрат	-
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$	островная	4, квадрат	-
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	каркасная	6, иск. октаэдр	-
$\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$	слоистая	6, иск. октаэдр	-
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	каркасная	6, иск. октаэдр	-
$(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$	островная	6, иск. октаэдр	-
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	слоистая	4, иск. тетраэдр	-

1	2	3	4
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	каркасная	6, иск. октаэдр	-
$\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$	островная	8, додекаэдр	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
$\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$	островная	10	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$
$\text{NO}_2[\text{Hf}(\text{NO}_3)_5]$	островная	10	$\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$

Во всех известных молекулах газообразных нитратов координационный полиэдр центрального атома металла формируется бидентатными нитратными группами. Таким образом, в нитратах двухвалентных металлов, способных сублимировать, должно проявляться координационное число 4 (КЧ4) (координационный полиэдр - тетраэдр или квадрат), атомы М(III) должны проявлять склонность к октаэдрической координации (КЧ6), атомы М(IV) - к додекаэдрической (КЧ8). Если для данного катиона металла характерны более высокие координационные числа (например, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$), что отчётливо проявляется в кристаллохимии соответствующих нитратных комплексов, то перехода в газовую фазу не наблюдается. В случае $\text{In}(\text{III})$ искажённая октаэдрическая координация • в кристаллической фазе достигается шестью монодентатными NO_2 -группами, что становится невозможным в газовой фазе. Для островных нитратометаллатов с ионным характером связи, переход в газовую фазу возможен только в случае таких неустойчивых катионов, как NO^+ и NO_2^* .

Таким образом, выявлена определённая корреляция между кристаллическим строением нитратных комплексов и их способностью переходить в газовую фазу.

III. Основные результаты и выводы

1. Разработан новый метод синтеза нитратных комплексов из гидратов нитратов, основанный на замещении молекул воды из ближайшего координационного окружения атомов металлов нитратными группами через газовую фазу.
2. С помощью новых, а также благодаря совершенствованию известных методов синтезированы и изучены методом РСТА 16 новых нитратных комплексов переходных металлов, бериллия и индия, в их числе оксонитраты, безводные нитраты и моногидраты нитратов; нитратометаллаты нитрония, нитрозония а также щелочных металлов и серебра. Для всех соединений предложены препаративные методики синтеза.
3. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов сублимации определен состав насыщенного пара 6 нитратных комплексов, для нитрата меди установлены энтальпии димеризации и сублимации димера по II закону термодинамики.
4. Исследование термолиза $\text{Cu}(\text{KON})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при пониженном давлении показало, что наряду с термогидролизом важную роль играет дегидратация с последовательным образованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и безводного нитрата.
5. Рассмотрена взаимосвязь между кристаллическим строением нитратных комплексов и их способностью переходить в газовую фазу

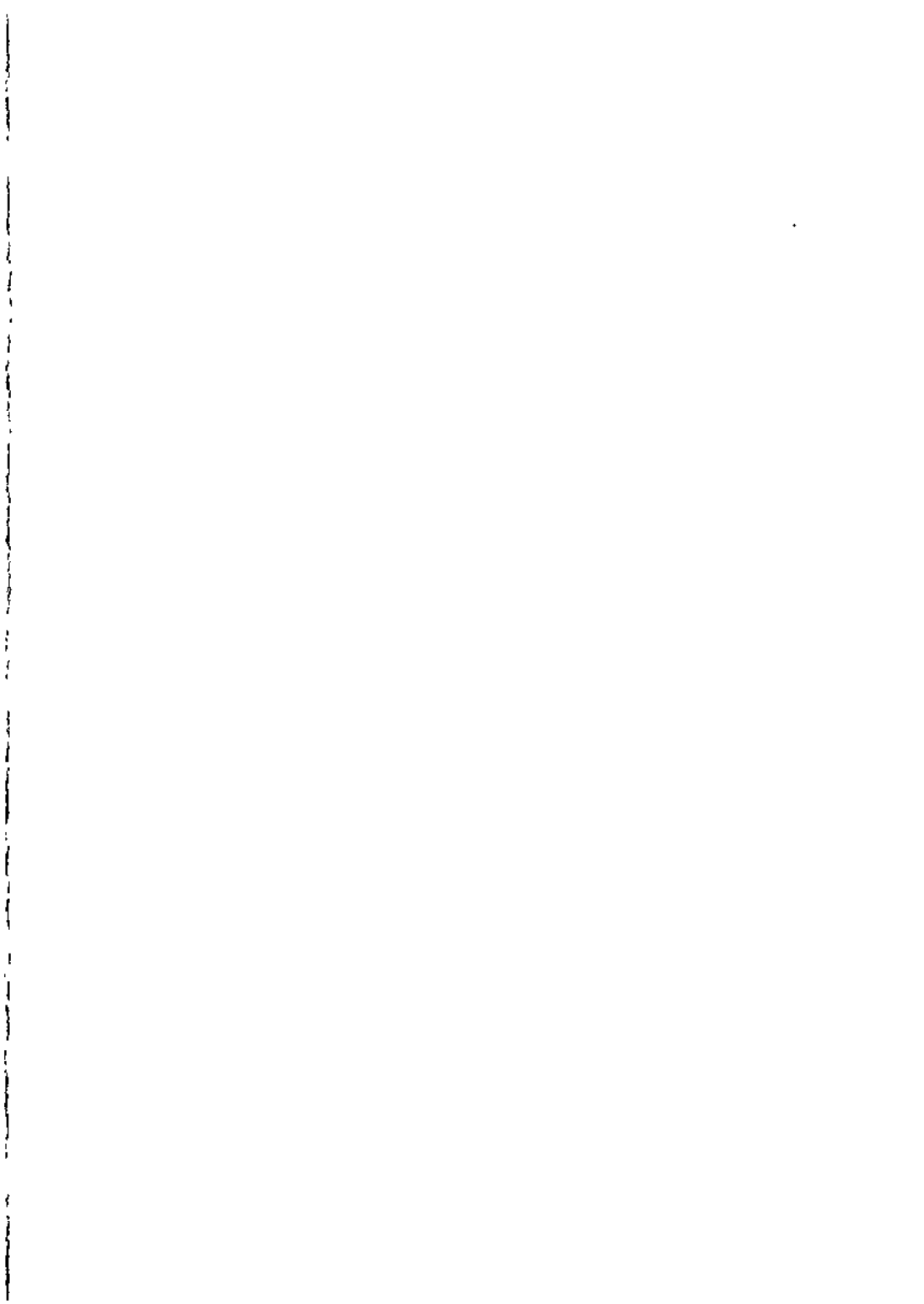
Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. СИ. Троянов, И.В.Морозов, К.О. Знаменков, Ю.М. Корнев. Синтез и рентгенографическое исследование новых нитратов меди (II): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $p\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. Журн. Неорг. Химии, 1996, том 41, № 9, с. 1476-1483.
2. S.I. Troyanov, I.V. Morozov, K.O. Znamenkov, Yu.M. Korenev. Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and J3-Modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Z. anorg. allg. Chem. 621(1995) 1261-1265
3. СИ. Троянов, Г.А. Тихомиров, К.О. Знаменков, И.В.Морозов. Кристаллическая структура нитратных комплексов бериллия $(\text{NO})_2\text{Be}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$. Журн. Неорг. Химии, 2000. том 45, №12, с. 1791-1798.
4. G.A. Tikhomirov, K.O. Znamenkov, I.V. Morozov., E. Kemnitz, and S.I. Troyanov Anhydrous Nitrates and Nitrosonium Nitratometallates of Manganese and Cobalt, $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$, and $(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$: Synthesis and Crystal Structure Z. Anorg Allg Chem. 2002,628,269-273
5. G. Tikhomirov, I. Morozov, K. Znamenkov, E. Kemnitz, and S. Troyanov New Volatile Nitronium Nitratometalates: $\text{NO}_2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ and $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$. Synthesis and Crystal Structure. Z. Anorg Allg Chem. 2002,628,1016-1021
6. I.V. Morozov, K.O. Znamenkov, Yu.M. Korenev, O.A. Shlyakhtin. Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at reduced pressures. Thermochimica Acta, 403 (2003), 173-179.
7. К.О. Знаменков, И.В. Морозов, СИ. Троянов. Синтез и кристаллическое строение новых нитратных комплексов меди (II): $\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Журн. Неорг. Химии, 2004. том 49, № 2, с. 213-220.
8. Тихомиров Г.А., Морозов И.В., Троянов СИ., Знаменков К.О., Сипачев В.А., Нитратные комплексы бериллия $(\text{NO})_2\text{Be}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$: синтез и кристаллическая структура. 2 Национальная кристаллохимическая конференция, тезисы докладов. 22-26 мая 2000 г. Черногловка.
9. Trojanov S.I., Morozov I.V., Znamenkov K.O. et al. Rurzreferate der konferenz "Festkoperchemie als Grundlage der Materialforschung". Bonn, 1994.
- Ю.Морозов И.В., Троянов СИ., Федорова А.А., Знаменков К.О.: Новые нитратокупраты $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{M}_3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$. 1 Национальная кристаллохимическая конференция. 22-26 мая 1998 г. Черногловка.

- П.Знаменков К.О., Тихомиров Г.А.: Поиск новых нитратных комплексов в газовой и конденсированной фазах. Международная конференция студентов и аспирантов "Ломоносов-99". Тезисы докладов.
- 12.Знаменков К.О., Чижов П.С.: Синтез и исследование новых нитратных комплексов меди в газовой и конденсированной фазах. Международная конференция студентов и аспирантов "Ломоносов-2001". Тезисы докладов.
- 13.Знаменков К.О., Морозов И.В., Троянов СИ.: Синтез и кристаллическая структура безводного нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3$ Национальная кристаллохимическая конференция. 2003 • г. Черногловка.
- И.Морозов И.В.,Знаменков К. О.,Троянов СИ. Новые нитраты металлов: синтез, строение и термические свойства. Научная конференция "Ломоносовские чтения". Секция "Химия". 20-26 апреля 2000г. Тезисы докладов. Москва. Хим. ф-т МГУ. 2000. С.13.
15. Морозов И.В.,Знаменков К. О.Дроянов СИ. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов меди $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{Ag}_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_4$. Научная конференция по неорганической химии и радиохимии, посвящённой 100-летию со дня рождения академика Виктора Ивановича Спицына. Программа и тезисы докладов. С. 74. Москва 2002.

Подписано в печать *26.04*, 2004 года. Заказ № *51*.
Формат 60x90/₁₆. Усл. печ. л. *1,5*. Тираж *100* экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.



04-14403