

Я.И. ГЕРАСИМОВ, А.Н. КРЕСТОВНИКОВ,  
А.С. ШАХОВ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

IV



ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ 1966

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*ТОМ IV*

Термодинамика алюминия,  
сурьмы, магния, никеля,  
висмута, кадмия,  
и их важнейших соединений

СПРАВОЧНОЕ РУКОВОДСТВО



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Москва 1966

В составлении четвертого тома принимали участие:  
 по алюминию — ассист. *Е. И. ФЕЙГИНА*,  
 по сурьме — канд. техн. наук *Ю. В. ОРЛОВЦЕВ*,  
 по магнию — аспирант *С. И. ГОРБОВ*,  
 по никелю — аспирант *Р. А. ХАЙКИН*,  
 по висмуту — инж. *И. А. ВЫГОДСКИЙ*,  
 по кадмию — доц. *А. М. ЕГОРОВ*.

#### АННОТАЦИЯ

В четвертый том включен справочный материал по термодинамическим свойствам алюминия, сурьмы, магния, никеля, висмута, кадмия и их важнейших соединений.

Книга предназначена для широкого круга инженеров, научных работников и студентов старших курсов вузов.

#### ОТ АВТОРОВ

В четвертом томе представлены справочные данные по термодинамическим свойствам алюминия, сурьмы, магния, никеля, висмута, кадмия и их важнейших соединений.

В составлении четвертого тома принимали участие: *Е. И. Фейгина* (алюминий), *Ю. В. Орловцев* (сурьма), *С. И. Горбов* (магний), *Р. А. Хайкин* (никель), *И. А. Выгодский* (висмут), *А. М. Егоров* (кадмий). Авторы вносят поправку: в составлении третьего тома по цирконию принимали участие ассист. *А. Л. Ломов* и инж. *С. И. Горбов*.

В ряде случаев авторы не производили расчетов отсутствующих в литературе значений термодинамических функций, поскольку это привело бы к излишнему увеличению объема книги. Такие расчеты являются достаточно элементарными и весьма подробно излагаются в первом томе настоящего справочника.

Замечания о недостатках книги и свои пожелания по содержанию или оформлению материала авторы просят направлять в издательство. Они будут учтены при дальнейшей работе над справочником.

# ГЛАВА I

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

### § 1. АЛЮМИНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ( $M = 26,9815$ )

**Кристаллическая структура, плотность,  
температура плавления, давление насыщенного пара**

Кристаллическая структура алюминия. Для алюминия с содержанием 99,9986% Al характерна кристаллическая структура типа  $A_1$ , пространственная группа  $O_h^5$ , число атомов в элементарной ячейке равно 4. При  $25^\circ \text{C}$   $a = 4,0414_7 \text{ \AA}$ , при  $18^\circ \text{C}$   $a = 4,0408_0 \text{ \AA}$  [1], зависимость  $a$  от  $t^\circ \text{C}$  [2]:

|                               |                    |                    |                    |       |                    |                    |                    |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $t^\circ, \text{C}$ . . . . . | 0                  | 100                | 200                | 300   | 400                | 500                | 600                |
| $a, \text{\AA}$ . . . . .     | 4,039 <sub>1</sub> | 4,048 <sub>6</sub> | 4,059 <sub>2</sub> | 4,070 | 4,082 <sub>0</sub> | 4,094 <sub>7</sub> | 4,108 <sub>7</sub> |

Плотность алюминия. По данным ряда авторов (1845—1925 гг.), плотность металлического алюминия колеблется от 2,50 до 2,800 г/см<sup>3</sup> [3].

Коэффициент термического расширения алюминия. Для литого алюминия (99,95%) имеются следующие значения коэффициента линейного расширения:

|                                                                            |        |         |         |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Температура,<br>$^\circ \text{C}$ . . . . .                                | 20—100 | 100—200 | 200—300 | 300—400 | 400—500 | 500—600 |
| Коэффициент<br>линейного<br>расширения $\times$<br>$\times 10^6$ . . . . . | 23,8   | 25,5    | 27,5    | 29,5    | 31,5    | 33,5    |

Общее линейное расширение алюминия от температуры  $-190^\circ \text{C}$  до температуры, близкой к температуре плавления, найдено путем экстраполяции равным 2,66% от длины при абсолютном нуле, а для определения длины образца алюминия при различных температурах выведено уравнение  $l_t = l_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$ , где постоянные уравнения  $a = 2,02 \cdot 10^{-5}$ ;  $b = 1,4 \cdot 10^{-8}$  и  $c = 5,9 \cdot 10^{-12}$  [4, 5].

Температура плавления алюминия. Для температуры плавления алюминия различные исследователи (1879—1925 гг.) дают значения от 654 до 660°С [4].

Исследования последних лет для алюминия высшей чистоты дают значения 660,2°С, а для технического алюминия (92,2%) 657°С [4].

Кубашевский и Эванс [6] и Россини [7] приводят для температуры плавления значение 660°С, Стэлл и Синке [8] 659°С.

### Давление насыщенного пара и температура кипения алюминия

Масс-спектрометрические данные [9] показывают, что пары алюминия одноатомны. Известно семь работ по определению давления пара алюминия.

Вартенберг [10] получил значение температуры испарения алюминия при 760 мм рт. ст. 2200°С. Другое значение (1800°С) было найдено Гринвудом [11] методом точек кипения. Этот результат можно считать наиболее надежным.

Боур и Бруннер [12] для определения давления пара жидкого алюминия использовали метод точек кипения, Феркес [13], Брюер с сотрудниками [14] — эффузионный метод Кнудсена, Портер с сотрудниками [9] — масс-спектрометрический метод и Приселков с сотрудниками [15] — интегральный вариант метода Кнудсена. Все эти данные приведены в табл. 1.

Таблица 1  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ

| $t, ^\circ\text{C}$ | $P$<br>мм рт. ст.     | Литератур-<br>ный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | $P$<br>мм рт. ст.     | Литератур-<br>ный источник |
|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|
| 1000                | $0,471 \cdot 10^{-3}$ | [7]                        | 1175                | $17,08 \cdot 10^{-3}$ | [7]                        |
| 1030                | $0,934 \cdot 10^{-3}$ |                            | 1178                | $3,99 \cdot 10^{-3}$  | [6]                        |
| 1054                | $1,55 \cdot 10^{-3}$  |                            | 1187                | $27,59 \cdot 10^{-3}$ |                            |
| 1057                | $1,30 \cdot 10^{-3}$  |                            | 1187                | $15,3 \cdot 10^{-3}$  | [7]                        |
| 1104                | $3,95 \cdot 10^{-3}$  |                            | 1193                | $26,2 \cdot 10^{-3}$  |                            |
| 1110                | $2,607 \cdot 10^{-3}$ | [6]                        | 1195                | $6,604 \cdot 10^{-3}$ | [6]                        |
| 1113                | $4,75 \cdot 10^{-3}$  | [7]                        | 1200                | $22,0 \cdot 10^{-3}$  | [7]                        |
| 1118                | $2,196 \cdot 10^{-3}$ | [6]                        | 1203                | 0,01                  | [5]                        |
| 1132                | $5,34 \cdot 10^{-3}$  | [7]                        | 1481                | 0,67                  | [4]                        |
| 1137                | $2,166 \cdot 10^{-3}$ | [6]                        | 1701                | 10,0                  |                            |
| 1139                | $2,212 \cdot 10^{-3}$ |                            | 1800                | 760                   | [3]                        |
| 1146                | $2,531 \cdot 10^{-3}$ |                            | 1820                | 29,8                  | [4]                        |
| 1147                | $4,34 \cdot 10^{-3}$  |                            | 1964                | 100,0                 |                            |
| 1154                | $32,83 \cdot 10^{-3}$ |                            | 2200                | 760                   | [2]                        |

Уравнения зависимости давления насыщенного пара жидкого алюминия от температуры предложили Боур и Бруннер [12]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,384 - \frac{16540}{T}$$

и Приселков с сотрудниками [15]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,2776 - \frac{16079}{T}$$

Для расчетов следует пользоваться их данными [15] и [12].

Сведений о давлении насыщенного пара твердого алюминия в литературе нет.

На основании наиболее надежных данных по давлениям пара и термодинамическим функциям с помощью электронной машины Несмеянов [16] рассчитал коэффициенты уравнения и значения давлений насыщенного пара через определенные интервалы температур. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА АЛЮМИНИЯ, ПО НЕСМЕЯНОВУ [16]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст.    | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст. |
|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 627                 | 900                 | $4,61 \cdot 10^{-9}$ | 1527                | 1800                | 1,84              |
| 727                 | 1000                | $2,61 \cdot 10^{-7}$ | 1627                | 1900                | 5,11              |
| 827                 | 1100                | $6,75 \cdot 10^{-6}$ | 1727                | 2000                | 12,8              |
| 927                 | 1200                | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | 1827                | 2100                | 29,2              |
| 1027                | 1300                | $9,88 \cdot 10^{-4}$ | 1927                | 2200                | 62,0              |
| 1127                | 1400                | $6,85 \cdot 10^{-3}$ | 2027                | 2300                | 123               |
| 1227                | 1500                | $3,72 \cdot 10^{-2}$ | 2127                | 2400                | 218               |
| 1327                | 1600                | $1,61 \cdot 10^{-1}$ | 2227                | 2500                | 405               |
| 1427                | 1700                | $5,86 \cdot 10^{-1}$ | 2327                | 2600                | 700               |

Уравнения Несмеянова

Для Al (тв)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 15,41687 - \frac{16710,43}{T} + 198,518 \times \\ \times 10^{-5}T - 1,81636 \lg T.$$

Для Al (ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = \\ = 12,40857 - \frac{15992,58}{T} - 0,342 \cdot 10^{-5}T - 0,19926 \lg T.$$

Значения точки кипения алюминия при различных давлениях приведены в табл. 3.

Таблица 3  
ТОЧКИ КИПЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ, ПО  
НЕСМЕЯНОВУ [16]

| $P$<br>мм рт. ст. | Температура<br>кипения, °K | $P$<br>мм рт. ст. | Температура<br>кипения, °K |
|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| $10^{-10}$        | 824                        | $10^{-3}$         | 1301                       |
| $10^{-9}$         | 868                        | $10^{-2}$         | 1421                       |
| $10^{-8}$         | 917                        | $10^{-1}$         | 1566                       |
| $10^{-7}$         | 974                        | 1                 | 1745                       |
| $10^{-6}$         | 1039                       | 10                | 1972                       |
| $10^{-5}$         | 1114                       | 100               | 2209                       |
| $10^{-4}$         | 1200                       | 760               | 2621                       |

### Теплоемкость, теплоты плавления и испарения алюминия

Теплоемкость. Значения теплоемкости алюминия приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ

| Температура |      | Теплоемкость           |                            | Автор                         | Литературный источник |
|-------------|------|------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| °C          | °K   | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |                               |                       |
| -254        | 19,2 | 0,0024                 | 0,066                      | Нернст, Шверс                 | [17]                  |
| -253,2      | 20   | 0,0026                 | 0,072                      |                               |                       |
| -249,5      | 23,7 | 0,0041                 | 0,110                      |                               |                       |
| -245,5      | 27,7 | 0,0060                 | 0,162                      |                               |                       |
| -239,6      | 33,6 | 0,0111                 | 0,301                      |                               |                       |
| -236,0      | 37,2 | 0,0146                 | 0,396                      |                               |                       |
| -233,2      | 40,0 | 0,0195                 | 0,526                      |                               |                       |
| -231,2      | 42,0 | 0,0220                 | 0,597                      |                               |                       |
| -223,2      | 50   | 0,0346                 | 0,932                      |                               |                       |
| -219,7      | 53,5 | 0,0408                 | 1,107                      |                               |                       |
| -213,2      | 60,0 | 0,0520                 | 1,40                       | Нернст, Шверс                 | [18]                  |
| -210,7      | 62,5 | 0,0570                 | 1,546                      |                               |                       |
| -203,2      | 70,0 | 0,0682                 | 1,85                       |                               |                       |
| -199,7      | 73,5 | 0,0767                 | 2,079                      |                               |                       |
| -194        | 79,2 | 0,0869                 | 2,355                      |                               |                       |
| -193,2      | 80,0 | 0,0837                 | 2,26                       |                               |                       |
| -193        | 80,2 | 0,0838                 | 2,27                       |                               |                       |
| -187,3      | 85,9 | 0,0930                 | 2,52                       |                               |                       |
|             |      |                        |                            | Гриффитс<br>Нернст, Линдеманн | [19]<br>[20]          |
|             |      |                        |                            |                               |                       |

Продолжение табл. 4

| Температура |        | Теплоемкость           |                            | Автор                       | Литературный источник |
|-------------|--------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| °C          | °K     | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |                             |                       |
| -184,7      | 88,5   | 0,0967                 | 2,61                       | Нернст, Линдеманн           | [21]                  |
| -183,2      | 90     | 0,0993                 | 2,68                       |                             |                       |
| -173,2      | 100    | 0,1141                 | 3,08                       |                             |                       |
| -153        | 120,2  | 0,1380                 | 3,13                       | Гриффитс                    | [19]                  |
| -123,2      | 150    | 0,1640                 | 4,42                       |                             |                       |
| -114,3      | 158,9  | 0,1709                 | 4,61                       | Нернст, Линдеманн           | [21]                  |
| -81,5       | 191,7  | 0,1867                 | 5,03                       |                             |                       |
| -73,2       | 200    | 0,1907                 | 5,15                       | Гриффитс                    | [19]                  |
| -38         | 235    | 0,1963                 | 5,32                       |                             |                       |
| -23,2       | 250    | 0,2052                 | 5,54                       | Нернст, Линдеманн           | [21]                  |
| 0           | 273,2  | 0,2096                 | 5,68                       |                             |                       |
| 18          | 291,2  | 0,2144                 | 5,81                       | Егер, Диссельхорст          | [22]                  |
| 26,8        | 300    | 0,2170                 | 5,86                       |                             |                       |
| 28,35       | 301,55 | 0,2147                 | 5,82                       | Гриффитс                    | [19]                  |
| 51          | 324,2  | 0,2184                 | 5,92                       |                             |                       |
| 58          | 331,2  | 0,2098                 | 5,82                       | Нернст, Линдеманн           | [21]                  |
| 97,48       | 370,64 | 0,2248                 | 6,09                       |                             |                       |
| 100         | 373,2  | 0,2227                 | 6,04                       | Егер, Диссельхорст          | [22]                  |
| 100         | 373,2  | 0,228                  | 6,15                       |                             |                       |
|             |        |                        |                            | Истмен, Виллиамс,<br>Джоннг | [23]                  |
| 107         | 380,2  | 0,2262                 | 6,13                       |                             |                       |
| 150         | 432,2  | 0,2300                 | 6,21                       | Гриффитс                    | [19]                  |
| 160         | 433,2  | 0,2250                 | 6,10                       |                             |                       |
| 283         | 556,2  | 0,2391                 | 6,48                       | Нернст, Линдеманн           | [21]                  |
| 300         | 573,2  | 0,248                  | 6,69                       |                             |                       |
|             |        |                        |                            | Истмен, Виллиамс,<br>Джоннг | [23]                  |
| 303         | 576,2  | 0,2293                 | 6,18                       |                             |                       |
| 500         | 773,2  | 0,2363                 | 6,37                       | Шюбел                       | [25]                  |
| 600         | 873,2  | 0,277                  | 7,47                       |                             |                       |
|             |        |                        |                            | Истмен, Виллиамс,<br>Джоннг | [23]                  |
| 601         | 874,2  | 0,2447                 | 6,60                       |                             |                       |
|             |        |                        |                            | Шюбел                       | [25]                  |
|             |        |                        |                            |                             |                       |

Таблица 5  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ,  
ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8]

| $t$ , °C | $T$ , °K | $C_p$ , кал/г·атом·град | $t$ , °C | $T$ , °K | $C_p$ , кал/г·атом·град |
|----------|----------|-------------------------|----------|----------|-------------------------|
| 25       | 298      | 5,82                    | 327      | 600      | 6,72                    |
| 27       | 300      | 5,83                    | 427      | 700      | 7,02                    |
| 127      | 400      | 6,12                    | 527      | 800      | 7,31                    |
| 227      | 500      | 6,43                    | 627      | 900      | 7,61                    |

Таблица 6  
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ

| Пределы температуры, °С |        | Теплоемкость           |                                 | Автор               | Литератур-<br>ный источник |
|-------------------------|--------|------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------------------|
| от                      | до     | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом×<br>Хград |                     |                            |
| —253                    | —196   | 0,0413                 | 1,12                            | Дьюар               | [30]                       |
| —190                    | — 82,5 | 0,1466                 | 3,97                            | Корейф              | [31]                       |
| —186                    | — 79   | 0,153                  | 4,2                             | Бен                 | [32]                       |
| —188                    | 20     | 0,1748                 | 4,73                            | Ричардс,<br>Джексон | [33]                       |
| —182                    | 15     | 0,1677                 | 4,54                            | Тилден              | [34]                       |
| — 76                    | — 1,2  | 0,1962                 | 5,32                            | Корейф              | [31]                       |
| — 79                    | — 18   | 0,195                  | 5,3                             | Бен                 | [32]                       |
| — 20                    | 52     | 0,2070                 | 5,58                            | Копп                | [35]                       |
| 14                      | 97     | 0,2122                 | 5,72                            | Реньо               | [36]                       |
| 16                      | 100    | 0,2122                 | 5,75                            | Магнус              | [37]                       |
| 18                      | 100    | 0,2174                 | 5,89                            | Шюбел               | [25]                       |
| 15                      | 185    | 0,2189                 | 5,93                            | Тилден              | [34]                       |
| 18                      | 300    | 0,2290                 | 6,21                            | Шюбел               | [25]                       |
| 16                      | 304    | 0,2249                 | 6,097                           | Магнус              | [37]                       |
| 15                      | 435    | 0,2356                 | 6,39                            | Тилден              | [34]                       |
| 18                      | 500    | 0,2370                 | 6,42                            | Шюбел               | [25]                       |
| 20                      | 508    | 0,2467                 | 6,68                            | Глазер              | [38]                       |
| 17                      | 547    | 0,2389                 | 6,475                           | Магнус              | [37]                       |
| 35                      | 674    | 0,3914                 | 10,6                            | Глазер              | [38]                       |

Келли дает значения теплоемкостей алюминия при низких температурах, полученные на основании измерений ряда авторов [26—29]:

|                                           |        |       |      |      |      |      |       |
|-------------------------------------------|--------|-------|------|------|------|------|-------|
| $T, ^\circ K$                             | 10     | 20    | 50   | 100  | 150  | 200  | 298,1 |
| $C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ | (0,01) | 0,115 | 0,92 | 3,11 | 4,45 | 5,15 | 5,82  |

Зависимость теплоемкости алюминия от температуры выражается уравнениями, приведенными в табл. 7.

Таблица 7  
УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Уравнение                                                            | Авторы               | Литератур-<br>ный источник |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------|
| $C_p = 0,2070 + 0,000115t$                                           | Томлинсон            | [39]                       |
| $C_p = 0,2116 + 0,00009507t$                                         | Наккари              | [40]                       |
| $C_p = 0,2220 + 0,00005t$                                            | Ричардс              | [41]                       |
| $C_p = 0,2220 + 0,0001t$                                             |                      |                            |
| $C_p = 0,20890 + 0,00016186t -$<br>$- 0,00294246t^2 + 0,00461182t^3$ | Бонтшефф             | [42]                       |
| $C_p = 5,60 + 4,4 \cdot 10^{-3} t (0 - 100^\circ \text{C})$          | Рекомендовано<br>ICT | [43]                       |
| $C_p = 5,87 + 2,3 \cdot 10^{-3} t (200 - 300^\circ \text{C})$        |                      |                            |
| $C_p = 5,90 + 2,63 \cdot 10^{-3} t (100 - 590^\circ \text{C})$       | Келли                | [44]                       |
| $C_p = 4,94 + 2,96 \cdot 10^{-3} T$                                  |                      |                            |

Теплота плавления алюминия. Значения теплоты плавления алюминия по различным литературным данным приведены в табл. 8.

Таблица 8  
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

| Теплота плавления |           | Автор                  | Год  | Литератур-<br>ный источник |
|-------------------|-----------|------------------------|------|----------------------------|
| кал/г             | кал/моль  |                        |      |                            |
| 80                | 2170      | Пионшон                | 1887 | [45]                       |
| 76,8              | 2080      | Глазер                 | 1904 | [38]                       |
| 93                | 2520      | Гринвуд                | 1911 | [46]                       |
| 71                | 1914      | Лашенко                | 1914 | [47]                       |
| 82                | 2200      | Рооз                   | 1916 | [48]                       |
| 94                | 2550      | Вюст, Мейтен,<br>Дюрер | 1918 | [49]                       |
| 92,4              | 2490      | Авбери, Гриффитс       | 1926 | [50]                       |
| 77,0              | 2075      | Умино                  | 1926 | [51]                       |
| 79,64             | 2147      |                        |      |                            |
| 96                | 2590      | Эльзен, Моддель        | 1937 | [52]                       |
| —                 | 2570      | Келли <sup>1</sup>     | 1949 | [44]                       |
| —                 | 2500 ± 30 | Кубашевский            | 1950 | [53]                       |
| 93,96             | —         | Славинский             | 1952 | [4]                        |
| —                 | 2600      | Россини с сотр.        | 1952 | [55]                       |
| 91,7              | 2474      | Виттиг                 | 1952 | [56]                       |
| —                 | 2500      | Стэлл и Синке          | 1956 | [8]                        |

<sup>1</sup> Определено как разность энтальпий ниже и выше точки плавления.

Теплота испарения и возгонки алюминия. Теплота испарения алюминия по различным литературным источникам приведена в табл. 9.

Таблица 9  
ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

| $t, ^\circ \text{C}$ | $L_{\text{исп}}$<br>кал/моль | Автор                                                        | Год  | Литератур-<br>ный источник |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------|------|----------------------------|
| —                    | 56800                        | Ричардс                                                      | 1919 | [57]                       |
| —                    | 62140                        |                                                              |      |                            |
| 2330                 | 61022                        | Келли                                                        | 1935 | [58]                       |
| 298                  | 65084                        |                                                              |      |                            |
| 2327                 | 67900                        | Россини, Вагман и др.<br>Кубашевский, Эванс<br>Стэлл и Синке | 1952 | [7]                        |
| 2500                 | 69600 ± 4000                 |                                                              | 1958 | [6]                        |
| 2447                 | 70200                        |                                                              | 1956 | [8]                        |

(нормальная  
точка ки-  
пения)

Келли [58] зависимость теплоты испарения от температуры выражает следующим уравнением:  $L_{исп} = 65680 - 200 T$ .

Значения теплоты возгонки по различным литературным данным даны в табл. 10.

Таблица 10

## ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ АЛЮМИНИЯ

| Интервал температур °К | $L_{возг}$ кал/г-атом   | Автор                                 | Метод                      | Год        | Литературный источник |
|------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|------------|-----------------------|
| 1476                   | 77000                   | Феркес                                | Кнудсена                   | 1931       | [59]                  |
| 1734—2237              | 74100±600               | Боур, Брюннер                         | Точек кипения              | 1934       | [60]                  |
| 1383—1460<br>1410—1468 | 75100±1500<br>77900±400 | Брюер, Серси                          | Кнудсена                   | 1951       | [14]                  |
| 1500—1800              | 77000±3000              | Портер, Шиссель, Инграм               | Масс-спектрометрический    | 1955       | [9]                   |
| 1150—1500              | 77500±400               | Джонсон, Хадсон и др.                 | То же                      | 1956       | [61]                  |
| 1273—1473              | 74700±300               | Приселков, Сапожников, Цепляева и др. | Кнудсена                   | 1956, 1959 | [15]                  |
| 298                    | 77500                   | Стэлл и Синке                         | Рассчитан по Брюеру, Серси | 1956       | [8]                   |

Келли [40] для зависимости теплоты возгонки алюминия от температуры предложил уравнение

$$L_{возг} = 67580 + 0,20T - 1,61 \cdot 10^{-3}T^2;$$

при 298,1° К  $L_{возг} = 67497$  кал/моль.

Энтальпия, энтропия, изобарные потенциалы, функция  $\Phi''$

Энтальпия. Величины  $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$ , основанные на опытной кривой теплоемкости твердого алюминия, были вычислены в работе Митинг [63] (табл. 11).

Таблица 11

## ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ, кал/моль [63]

| T, °К | $H_T - H_0^0$ | T, °К | $H_T - H_0^0$ | T, °К | $H_T - H_0^0$ | T, °К | $H_T - H_0^0$ |
|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|
| 10    | (0,0002)      | 130   | 220           | 250   | 789 (836,5)   | 400   | 1654          |
| 20    | 0,336         | 140   | 260           | 260   | 843           | 420   | 1775          |
| 30    | 1,70          | 150   | 301 (304)     | 270   | 899           | 440   | 1897          |
| 40    | 5,23          | 160   | 344           | 273,1 | (965,5)       |       |               |
| 50    | 12,2 (12,45)  | 170   | 388           | 280   | 955           | 460   | 2021          |
| 60    | 24,3          | 180   | 434           | 290   | 1011          | 480   | 2146          |
| 70    | 41,5          | 190   | 481           | 298,1 | (1106,6)      | 500   | 2271          |
| 80    | 63,3          | 200   | 529 (306)     | 300   | 1068          | 520   | 2397          |
| 90    | 88,6          | 210   | 579           | 320   | 1183          | 540   | 2525          |
| 100   | 117 (111,1)   | 220   | 630           | 340   | 1299          | 560   | 2654          |
| 110   | 149           | 230   | 682           | 360   | 1416          | 580   | (2784)        |
| 120   | 183           | 240   | 735           | 380   | 1534          | 600   | (2916)        |

Примечание. В скобках приводятся величины из ICT (V, стр. 87), основанные на теплоемкостях Гриффитса [65], Нернста и Ляндемманна [21], Нернста и Шверса [17].

Ниже дана энтальпия твердого и газообразного алюминия, по Стэллу и Синке [8].

Энтальпия твердого алюминия

|                                  |     |     |     |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| T, °К                            | 298 | 300 | 400 | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  |
| $H_T^0 - H_{298}^0$ , кал/г-атом | 0   | 11  | 600 | 1230 | 1890 | 2580 | 3310 | 4060 |

Энтальпия жидкого алюминия, по Стэллу и Синке [8], приведена в табл. 12.

Таблица 12

## ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8]

| T, °К | $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом | T, °К | $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом | T, °К | $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом | T, °К | $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом |
|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| 1000  | 7330                           | 1500  | 10830                          | 2000  | 14330                          | 2500  | 17830                          |
| 1100  | 8030                           | 1600  | 11530                          | 2100  | 15030                          | 2600  | 18530                          |
| 1200  | 8730                           | 1700  | 12230                          | 2200  | 15730                          | 2700  | 19230                          |
| 1300  | 9430                           | 1800  | 12930                          | 2300  | 16430                          |       |                                |
| 1400  | 10130                          | 1900  | 13630                          | 2400  | 17130                          |       |                                |

Энтальпия газообразного алюминия

|                                  |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| T, °К                            | 2800  | 2900  | 3000  |
| $H_T^0 - H_{298}^0$ , кал/г-атом | 89970 | 90460 | 90960 |

Стэлл и Синке дают значение  $H_{298}^0 - H_0^0$ , равное 1094 кал/г.

В табл. 13 представлены величины  $H_T - H_{298}$ , по данным Келли [44], для твердого и жидкого алюминия при высоких температурах.

Таблица 13  
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ  
ТЕМПЕРАТУРАХ, кал/г-атом

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$ |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| <i>Твердый</i>      |                   |                     |                   |                     |                   |
| 400                 | 600               | 800                 | 3310              | 1000                | 7330              |
| 500                 | 1230              | 900                 | 4060              | 1100                | 8030              |
| 600                 | 1890              | 931,7               | 4280              | 1200                | 8730              |
| 700                 | 2580              | <i>Жидкий</i>       |                   | 1300                | 9430              |
|                     |                   | 931,7               | 6850              |                     |                   |

Уравнения зависимости энтальпии алюминия от температуры. Пионшон [66] дает для различных интервалов температуры следующие уравнения:

$$\Delta H = 0,393t - 291,86t/(1517 + t) \quad (0 - 580^\circ\text{C}), \quad \Delta H = 0,308t - 46,9 \text{ кал/г} \quad (\text{для жидкого алюминия } 630 - 800^\circ\text{C})$$

Автор принимает, что удельная теплоемкость алюминия изменяется от 0,201 при  $0^\circ\text{C}$  до 0,2894 при  $550^\circ\text{C}$  и в точке плавления равна 0,308.

Ричардс [67] для 99,93% Al дает уравнение  $H_T - H_{298} = 0,2220t + 0,00005t^2 \text{ кал/г}$  до  $600^\circ\text{C}$ , при этом принимает, что удельная теплоемкость алюминия в точке плавления 0,285.

По Ричардсу [67], энтальпия 1 г алюминия при нагреве от  $0^\circ\text{C}$  до точки плавления (включая и теплоту плавления) равна 258,3 кал/г.

Левьерье [68] для подсчета энтальпии алюминия принимает, что его теплоемкость постоянна и равна 0,22 от 0 до  $300^\circ\text{C}$  и 0,30 от  $300$  до  $350^\circ\text{C}$ . Энтальпия убывает на 10 кал в интервале  $530 - 560^\circ\text{C}$  и на 0,46 кал в интервале  $540 - 600^\circ\text{C}$ .

Келли [44] дает для твердого и жидкого алюминия следующие уравнения зависимости энтальпии от температуры:

$$H_T - H_{298} = 4,94T + 1,48 \cdot 10^{-3}T^2 - 1605 \quad (0,5\%, \quad 298 - 931,7^\circ\text{K}),$$

для жидкого

$$H_T - H_{298} = 7,00T + 330 \quad (2\%; \quad 931,7 - 1300^\circ\text{K}).$$

Энтропия твердого алюминия. По Льюису с сотр. [69],  $S_{298}^0 = 6,82 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ . Истмен [70] дает такое же значение. Келли [71] дает значение, вычисленное по III закону:  $S_{298}^0 = 6,75 \pm 0,1 \text{ кал/г-моль}$ ; по его же более поздним данным [72], ошибка в энтропии, вычисленной исходя из данных по теплоемкостям Майера и Андерсона [73] и Мидса [74], понизилась до 0,05 единиц, таким образом,  $S_{298}^0 = 6,75 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Россини, Вагман и др. [55] дают  $S_{298}^0 = 6,769 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . О. Кубашевский и Эванс [6] дают значение  $S_{298}^0 = 6,77 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Келли [75] дает значение  $S_{298}^0 = 6,77 \pm 0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , которое рекомендуется и в настоящем справочнике.

Значения энтропий, по данным Келли и Стэлла и Синке, приведены в табл. 14—16.

Таблица 14  
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ, ПО ДАННЫМ КЕЛЛИ [79],  
кал/град-г-атом

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| <i>Твердый</i>      |                   |                     |                   |                     |                   |
| 400                 | 1,72              | 800                 | 6,38              | 1000                | 10,76             |
| 500                 | 3,14              | 900                 | 7,26              | 1100                | 11,42             |
| 600                 | 4,34              | 931,7               | 7,50              | 1200                | 12,03             |
| 700                 | 5,40              | <i>Жидкий</i>       |                   | 1300                | 12,59             |
|                     |                   | 931,7               | 10,26             |                     |                   |

Таблица 15  
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/град-г-атом | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/град-г-атом |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| 298                 | 6,77                       | 600                 | 11,11                      |
| 300                 | 6,80                       | 700                 | 12,17                      |
| 400                 | 8,49                       | 800                 | 13,15                      |
| 500                 | 9,91                       | 900                 | 14,03                      |

Таблица 16  
ЭНТРОПИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/град $\times$<br>г-атом | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/град $\times$<br>г-атом | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/град $\times$<br>г-атом | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/град $\times$<br>г-атом |
|---------------------|----------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|
| 1000                | 17,53                                  | 1500                | 20,36                                  | 2000                | 22,38                                  | 2500                | 23,94                                  |
| 1100                | 18,89                                  | 1600                | 20,81                                  | 2100                | 22,72                                  | 2600                | 24,21                                  |
| 1200                | 18,80                                  | 1700                | 21,24                                  | 2200                | 23,04                                  | 2700                | 24,48                                  |
| 1300                | 19,36                                  | 1800                | 21,64                                  | 2300                | 23,35                                  |                     |                                        |
| 1400                | 19,88                                  | 1900                | 22,02                                  | 2400                | 23,65                                  |                     |                                        |

Энтропия газообразного алюминия. По спектроскопическим данным в комбинации с уравнением Сакура [71] для газообразного алюминия получено  $S_{298}^0 = 39,31 \pm \pm 0,01$  кал/град $\cdot$ г-атом. Россини, Вагман и др. [55] дают  $S_{298}^0 = 39,303$  кал/град $\cdot$ г-атом.

Ниже представлена зависимость энтропии газообразного алюминия от температуры, по данным Стэлла и Синке [8]:

|                                       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$ . . . . .         | 2800  | 2900  | 3000  |
| $S_T^0$ , кал/град $\cdot$ г-атом . . | 50,50 | 50,67 | 50,84 |

Энтропия плавления алюминия. Принимая для теплоты плавления алюминия при  $933^\circ\text{K}$  величину 2500 кал/г-атом, получаем

$$\Delta S_{\text{пл}}^0 = 2,68 \text{ кал/град} \cdot \text{г-атом}.$$

Энтропия испарения алюминия. Принимая для теплоты испарения алюминия при  $2621^\circ\text{K}$  ( $t_{\text{пл}}$ ) величину 70200 кал/г-атом, получаем

$$\Delta S_{\text{исп}}^0 = 26,8 \text{ кал/(град} \cdot \text{г-атом)}.$$

Изменение свободной энергии (изобарного потенциала) для фазовых превращений алюминия. Для  $\Delta Z_T^0$  возгонки Келли [58] дает уравнение  $\Delta Z_T^0 = 67580 - 0,46 T \lg T + 1,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 32,20 T$ , откуда  $\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 57785$  кал/г-атом при  $298^\circ\text{K}$ .

Для  $\Delta Z_T^0$  испарения он же дает уравнение  $\Delta Z_{\text{исп}}^0 = 65680 + 4,61 T \lg T - 43,72 T$ , откуда  $\Delta Z_{\text{исп}}^0 = 56047$  при  $298^\circ\text{K}$ .

Из приведенных уравнений нами выведено уравнение для  $\Delta Z_{\text{пл}}^0$  алюминия:

$$\Delta Z_{\text{пл}}^0 = 1900 - 5,07 T \lg T + 1,61 \cdot 10^{-3} T^2 + 11,52 T,$$

$$\Delta Z_{\text{пл}}^0 = 1738 \text{ кал/г-атом при } 298^\circ\text{K}.$$

Функция  $\Phi''$  для алюминия. В табл. 17 приведены значения  $\Phi''$ , вычисленные Стэллом и Синке [8].

Таблица 17

ФУНКЦИЯ  $\Phi'' = - \frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$  ДЛЯ ТВЕРДОГО, ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО АЛЮМИНИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8], кал/г-атом-град

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi''$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi''$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi''$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi''$ |
|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| Твердый             |          | Жидкий              |          |                     |          |                     |          |
| 298                 | 6,77     | 1000                | 10,20    | 1800                | 14,46    | 2600                | 17,09    |
| 300                 | 6,77     | 1100                | 10,89    | 1900                | 14,85    | 2700                | 17,36    |
| 400                 | 6,99     | 1200                | 11,53    | 2000                | 15,22    | Газообразный        |          |
| 500                 | 7,45     | 1300                | 12,11    | 2100                | 15,57    | 2800                | 18,37    |
| 600                 | 7,96     | 1400                | 12,65    | 2200                | 15,89    | 2900                | 19,48    |
| 700                 | 8,49     | 1500                | 13,14    | 2300                | 16,21    | 3000                | 20,52    |
| 800                 | 9,02     | 1600                | 13,61    | 2400                | 16,52    |                     |          |
| 900                 | 9,52     | 1700                | 14,05    | 2500                | 16,81    |                     |          |

## § 2. ОКИСЛЫ АЛЮМИНИЯ

Полуокись алюминия  $\text{Al}_2\text{O}$  (г) ( $M = 69,9624$ )

Энтальпия, энтропия и функция  $\Phi'$   $\text{Al}_2\text{O}$  (г).

Энтальпия, энтропия и функция  $\Phi'$  для  $\text{Al}_2\text{O}$ , заимствованные в справочнике Глушко и др. [76], представлены в табл. 18—20.

Таблица 18

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Al}_2\text{O}$  (г), по ГЛУШКО [76], кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$ |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| 293,15              | 2756            | 2100                | 27059           | 4100                | 54797           |
| 298,15              | 2813            | 2200                | 28442           | 4200                | 56188           |
| 400                 | 4024            | 2300                | 29824           | 4300                | 57577           |
| 500                 | 5279            | 2400                | 31207           | 4400                | 58969           |
| 600                 | 6572            | 2500                | 32595           | 4500                | 60354           |
| 700                 | 7890            | 2600                | 33982           | 4600                | 61741           |
| 800                 | 9226            | 2700                | 35367           | 4700                | 63135           |
| 900                 | 10572           | 2800                | 36756           | 4800                | 64526           |
| 1000                | 11927           | 2900                | 38141           | 4900                | 65910           |
| 1100                | 13289           | 3000                | 39525           | 5000                | 67300           |
| 1200                | 14656           | 3100                | 40914           | 5100                | 68697           |
| 1300                | 16025           | 3200                | 42304           | 5200                | 70086           |
| 1400                | 17399           | 3300                | 43692           | 5300                | 71471           |
| 1500                | 18774           | 3400                | 45077           | 5400                | 72862           |
| 1600                | 20150           | 3500                | 46470           | 5500                | 74250           |
| 1700                | 21529           | 3600                | 47858           | 5600                | 75645           |
| 1800                | 22910           | 3700                | 49243           | 5700                | 77036           |
| 1900                | 24292           | 3800                | 50631           | 5800                | 78422           |
| 2000                | 25674           | 3900                | 52022           | 5900                | 79809           |
|                     |                 | 4000                | 53408           | 6000                | 81204           |

Таблица 19  
ЭНТРОПИЯ  $Al_2O$  (г), ПО ГЛУШКО [76], кал/моль·град

| $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| 293,15        | 63,032  | 2100          | 88,888  | 4100          | 98,165  |
| 298,15        | 63,225  | 2200          | 89,532  | 4200          | 98,500  |
| 400           | 66,712  | 2300          | 90,147  | 4300          | 98,827  |
| 500           | 69,509  | 2400          | 90,736  | 4400          | 99,147  |
| 600           | 71,866  | 2500          | 91,302  | 4500          | 99,459  |
| 700           | 73,898  | 2600          | 91,846  | 4600          | 99,764  |
| 800           | 75,681  | 2700          | 92,369  | 4700          | 100,063 |
| 900           | 77,267  | 2800          | 92,873  | 4800          | 100,356 |
| 1000          | 78,694  | 2900          | 93,359  | 4900          | 100,642 |
| 1100          | 79,992  | 3000          | 93,829  | 5000          | 100,923 |
| 1200          | 81,181  | 3100          | 94,284  | 5100          | 101,199 |
| 1300          | 82,277  | 3200          | 94,725  | 5200          | 101,469 |
| 1400          | 83,295  | 3300          | 95,152  | 5300          | 101,733 |
| 1500          | 84,244  | 3400          | 95,566  | 5400          | 101,993 |
| 1600          | 85,132  | 3500          | 95,969  | 5500          | 102,248 |
| 1700          | 85,968  | 3600          | 96,360  | 5600          | 102,499 |
| 1800          | 86,757  | 3700          | 96,740  | 5700          | 102,745 |
| 1900          | 87,504  | 3800          | 97,110  | 5800          | 102,987 |
| 2000          | 88,213  | 3900          | 97,471  | 5900          | 103,224 |
|               |         | 4000          | 97,822  | 6000          | 103,458 |

Таблица 20  
ФУНКЦИЯ  $\Phi' = -\frac{Z_T^0 - H_0^0}{T} Al_2O$  (г), ПО ГЛУШКО [76], кал/моль·град

| $T, ^\circ K$ | $\Phi'$ | $T, ^\circ K$ | $\Phi'$ | $T, ^\circ K$ | $\Phi'$ |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| —             | —       | 2100          | 76,003  | 4100          | 84,800  |
| 293,15        | 53,630  | 2200          | 76,604  | 4200          | 85,122  |
| 298,15        | 53,789  | 2300          | 77,180  | 4300          | 85,437  |
| 400           | 56,652  | 2400          | 77,733  | 4400          | 85,745  |
| 500           | 58,952  | 2500          | 78,264  | 4500          | 86,047  |
| 600           | 60,913  | 2600          | 78,776  | 4600          | 86,342  |
| 700           | 62,626  | 2700          | 79,270  | 4700          | 86,630  |
| 800           | 64,149  | 2800          | 79,746  | 4800          | 86,913  |
| 900           | 65,520  | 2900          | 80,207  | 4900          | 87,191  |
| 1000          | 66,767  | 3000          | 80,654  | 5000          | 87,463  |
| 1100          | 67,911  | 3100          | 81,086  | 5100          | 87,729  |
| 1200          | 68,968  | 3200          | 81,505  | 5200          | 87,991  |
| 1300          | 69,950  | 3300          | 81,912  | 5300          | 88,248  |
| 1400          | 70,867  | 3400          | 82,308  | 5400          | 88,500  |
| 1500          | 71,728  | 3500          | 82,692  | 5500          | 88,748  |
| 1600          | 72,538  | 3600          | 83,066  | 5600          | 88,991  |
| 1700          | 73,304  | 3700          | 83,431  | 5700          | 89,230  |
| 1800          | 74,029  | 3800          | 83,786  | 5800          | 89,466  |
| 1900          | 74,719  | 3900          | 84,132  | 5900          | 89,697  |
| 2000          | 75,376  | 4000          | 84,470  | 6000          | 89,924  |

Теплота образования  $Al_2O$ . Сведения о теплоте образования  $Al_2O$  основаны на исследованиях испарения окиси алюминия в восстановительных и нейтральных условиях при 1466—1853° К [77].

Брюер и Серси показали, что образование  $Al_2O$  происходит при этом по реакции  $4Al$  (г) +  $Al_2O_3$  (тв) =  $3Al_2O$  (г).

Образование  $Al_2O$  в опытах Брюера и Серси [77] подтверждено масс-спектрометрически Портером с сотр. [9]. Дроварт с сотр. [78] на основании измеренных парциальных давлений компонентов реакции  $Al_2O$  (г) =  $2Al$  (г) +  $O$  (г) и вычисленных значений термодинамических функций нашли значение энергии диссоциации молекулы на атомы  $244800 \pm 700$  кал/моль. Эта величина больше той, что дается в справочнике Глушко [76]; причина этого расхождения неясна.

В справочнике [76] для энергии диссоциации  $Al_2O$  принята величина  $242000 \pm 700$  кал/моль; этой величине соответствует значение теплоты образования  $Al_2O$  при стандартных условиях  $\Delta H_{298}^0 = -32013 \pm 7500$  кал/моль.

Теплота образования  $Al_2O$  (г) приведена в табл. 21.

Таблица 21  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $Al_2O$  (г), ПО БРЮЕРУ И СЕРСИ [77], кал/моль

| $T, ^\circ K$ | $-\Delta H_T^0$  | $T, ^\circ K$ | $-\Delta H_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $-\Delta H_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $-\Delta H_T^0$ |
|---------------|------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 298,16        | $33500 \pm 7000$ | 800           | 37000           | 1100          | 43500           | 1600          | 46000           |
| 400           | 34500            | 900           | 36500           | 1200          | 44000           | 1700          | 46500           |
| 500           | 35000            | 931,7         | 37500(г)Al      | 1300          | 44500           | 1800          | 47000           |
| 600           | 35500            | 931,7         | 43000(ж)Al      | 1400          | 45000           | 1900          | 47500           |
| 700           | 36000            | 1000          | 43000           | 1500          | 45500           | 2000          | 47500           |

Изобарный потенциал образования  $Al_2O$ . Изобарный потенциал образования  $Al_2O$  (г), по Брюеру и Серси [77], приведен в табл. 22.

Таблица 22  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $Al_2O$  (г), ПО БРЮЕРУ И СЕРСИ [77], кал/моль

| $T, ^\circ K$ | $-\Delta Z^0$    | $T, ^\circ K$ | $-\Delta Z^0$ | $T, ^\circ K$ | $-\Delta Z^0$ | $T, ^\circ K$ | $-\Delta Z^0$ |
|---------------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 298,16        | $42500 \pm 2500$ | 800           | 55000         | 1100          | 60500         | 1600          | 68000         |
| 400           | 45000            | 900           | 57500         | 1200          | 62000         | 1700          | 69500         |
| 500           | 48000            | 931,7         | 58000         | 1300          | 63500         | 1800          | 70500         |
| 600           | 50500            | 931,7         | 58000         | 1400          | 65000         | 1900          | 72000         |
| 700           | 53000            | 1000          | 59000         | 1500          | 66500         | 2000          | 73500         |

Моноксид алюминия  $\text{AlO}$  ( $M = 42,9809$ )

Теплоемкость  $\text{AlO}$  (г). По Келли [75], теплоемкость  $\text{AlO}$  (г) при стандартных условиях  $C_{p298,15} = 7,37 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ .

Келли [79] предлагает следующее уравнение зависимости теплоемкости  $\text{AlO}$  от температуры:

$$C_p = 8,22 + 0,44 \cdot 10^{-3}T - 0,87 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298 - 2000^\circ \text{K}).$$

Энтальпия  $\text{AlO}$  (г). Для зависимости энтальпии  $\text{AlO}$  (г) от температуры Келли [79] рекомендует уравнение

$$H_T - H_{298} = 8,22T + 0,22 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,762 (0,5\%; \quad 298 - 2000^\circ \text{K}).$$

Значения энтальпии  $\text{AlO}$  приведены в табл. 23 и 24.

Таблица 23

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlO}$  (г), ПО КЕЛЛИ [79],  $\text{кал/моль}$ 

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$ |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| 400                 | 770               | 800                 | 4050              | 1400                | 9260              |
| 500                 | 1560              | 900                 | 4910              | 1600                | 11020             |
| 600                 | 2375              | 1000                | 5775              | 1800                | 12790             |
| 700                 | 3205              | 1200                | 7510              | 2000                | 14565             |

Таблица 24

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlO}$  (г), по [76],  $\text{кал/моль}$ 

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$ |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| 293,15              | 2064            | 2100                | 17739           | 4100                | 36301           |
| 298,15              | 2101            | 2200                | 18647           | 4200                | 37254           |
| 400                 | 2872            | 2300                | 19557           | 4300                | 38210           |
| 500                 | 3665            | 2400                | 20470           | 4400                | 39173           |
| 600                 | 4484            | 2500                | 21383           | 4500                | 40140           |
| 700                 | 5321            | 2600                | 22298           | 4600                | 41110           |
| 800                 | 6173            | 2700                | 23215           | 4700                | 42089           |
| 900                 | 7035            | 2800                | 24136           | 4800                | 43066           |
| 1000                | 7904            | 2900                | 25059           | 4900                | 44046           |
| 1100                | 8781            | 3000                | 25983           | 5000                | 45030           |
| 1200                | 9662            | 3100                | 26908           | 5100                | 46017           |
| 1300                | 10550           | 3200                | 27837           | 5200                | 47013           |
| 1400                | 11438           | 3300                | 28766           | 5300                | 48018           |
| 1500                | 12332           | 3400                | 29696           | 5400                | 49021           |
| 1600                | 13227           | 3500                | 30632           | 5500                | 50028           |
| 1700                | 14124           | 3600                | 31568           | 5600                | 51038           |
| 1800                | 15023           | 3700                | 32508           | 5700                | 52052           |
| 1900                | 15928           | 3800                | 33451           | 5800                | 53076           |
| 2000                | 16832           | 3900                | 34398           | 5900                | 54103           |
| —                   | —               | 4000                | 35348           | 6000                | 55134           |

Энтропия  $\text{AlO}$  (г). Значения энтропии  $\text{AlO}$  (г) приведены в табл. 25 и 26.

Таблица 25

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlO}$  (г), ПО [79],  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ 

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| 400                 | 2,22              | 800                 | 7,87              | 1400                | 12,73             |
| 500                 | 3,98              | 900                 | 8,88              | 1600                | 13,90             |
| 600                 | 5,46              | 1000                | 9,80              | 1800                | 14,94             |
| 700                 | 6,74              | 1200                | 11,38             | 2000                | 15,88             |

Таблица 26

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlO}$  (г), по [76],  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ 

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$ |
|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| —                   | —       | 2100                | 68,631  | 4100                | 74,823  |
| 293,15              | 52,045  | 2200                | 69,053  | 4200                | 75,053  |
| 298,15              | 52,170  | 2300                | 69,457  | 4300                | 75,278  |
| 400                 | 54,394  | 2400                | 69,845  | 4400                | 75,499  |
| 500                 | 56,161  | 2500                | 70,218  | 4500                | 75,716  |
| 600                 | 57,653  | 2600                | 70,577  | 4600                | 75,929  |
| 700                 | 68,944  | 2700                | 70,923  | 4700                | 76,139  |
| 800                 | 60,081  | 2800                | 71,258  | 4800                | 76,345  |
| 900                 | 61,096  | 2900                | 71,582  | 4900                | 76,547  |
| 1000                | 62,012  | 3000                | 71,895  | 5000                | 76,746  |
| 1100                | 62,849  | 3100                | 72,199  | 5100                | 76,942  |
| 1200                | 63,615  | 3200                | 72,494  | 5200                | 77,135  |
| 1300                | 64,325  | 3300                | 72,780  | 5300                | 77,326  |
| 1400                | 64,983  | 3400                | 73,057  | 5400                | 77,514  |
| 1500                | 65,599  | 3500                | 73,328  | 5500                | 77,699  |
| 1600                | 66,177  | 3600                | 73,592  | 5600                | 77,881  |
| 1700                | 66,721  | 3700                | 73,850  | 5700                | 78,061  |
| 1800                | 67,235  | 3800                | 74,102  | 5800                | 78,239  |
| 1900                | 67,724  | 3900                | 74,348  | 5900                | 78,415  |
| 2000                | 68,188  | 4000                | 74,588  | 6000                | 78,588  |

Функция  $\Phi'$   $\text{AlO}$  (г). Величина функции  $\Phi'$  для  $\text{AlO}$  (г) приведены в табл. 27.

Таблица 27

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlO}$  (г), кал/мол-град [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$ |
|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| —                   | —       | 2100                | 60,184  | 4100                | 65,969  |
| 293,15              | 45,005  | 2200                | 60,577  | 4200                | 66,183  |
| 298,15              | 45,124  | 2300                | 60,954  | 4300                | 66,392  |
| 400                 | 47,213  | 2400                | 61,316  | 4400                | 66,596  |
| 500                 | 48,831  | 2500                | 61,665  | 4500                | 66,796  |
| 600                 | 50,180  | 2600                | 62,001  | 4600                | 66,992  |
| 700                 | 51,342  | 2700                | 62,325  | 4700                | 67,184  |
| 800                 | 52,365  | 2800                | 62,638  | 4800                | 67,373  |
| 900                 | 53,279  | 2900                | 62,941  | 4900                | 67,558  |
| 1000                | 54,108  | 3000                | 63,234  | 5000                | 67,740  |
| 1100                | 45,866  | 3100                | 63,519  | 5100                | 67,919  |
| 1200                | 55,563  | 3200                | 63,795  | 5200                | 68,094  |
| 1300                | 56,210  | 3300                | 64,063  | 5300                | 68,266  |
| 1400                | 56,813  | 3400                | 64,323  | 5400                | 68,436  |
| 1500                | 57,378  | 3500                | 64,576  | 5500                | 68,603  |
| 1600                | 57,910  | 3600                | 64,823  | 5600                | 68,767  |
| 1700                | 58,413  | 3700                | 65,064  | 5700                | 68,929  |
| 1800                | 58,889  | 3800                | 65,299  | 5800                | 69,088  |
| 1900                | 59,341  | 3900                | 65,528  | 5900                | 69,245  |
| 2000                | 59,772  | 4000                | 65,751  | 6000                | 69,399  |

Теплота и изобарный потенциал образования  $\text{AlO}$  (г). Тепловой эффект был вычислен по данным ряда авторов [14, 70, 80—88] для диссоциации молекулы  $\text{AlO}$  (г) на атомы как путем линейной экстраполяции уровней основного электронного состояния [76, 80], так и масс-спектрометрически [14, 85] и спектrophотометрически [87, 88]. Данные этих авторов значительно расходятся, причины расхождения полностью объяснить невозможно. Путем критической оценки имеющихся данных в справочнике Глушко рекомендуется значение энергии диссоциации  $\text{AlO}$  (г), равное  $115000 \pm 5000$  кал/моль. Этому значению соответствует теплота образования

$$\Delta H_{298}^0 = 19487 \pm 5200 \text{ кал/моль.}$$

Значения теплоты образования и изобарного потенциала  $\text{AlO}$  (г) приведены соответственно в табл. 28 и 29.

Таблица 28

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{AlO}$  (г), ПО КУЛИНУ [89], кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$     | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$ |
|---------------------|--------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| <i>Твердая</i>      |                    | 800                 | 8500           | 1100                | 5500           | 1600                | 4000           |
| 298,16              | 10000( $\pm 500$ ) | 900                 | 8500           | 1200                | 5000           | 1700                | 4000           |
| 400                 | 9500               | 931,7               | 8500           | 1300                | 5000           | 1800                | 3500           |
| 500                 | 9500               | <i>Жидкая</i>       |                | 1400                | 4500           | 1900                | 3500           |
| 600                 | 9000               | 931,7               | 6000           | 1500                | 4500           | 2000                | 3000           |
| 700                 | 9000               | 1000                | 5500           |                     |                |                     |                |

Таблица 29

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{AlO}$  (г), ПО КУЛИНУ [89], НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ БРЮЕРА И СЕРСИ, кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta Z^0$       | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta Z^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta Z^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta Z^0$ |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
| <i>Твердая</i>      |                    | 800                 | —6000        | 1100                | —11000       | 1600                | —18000       |
| 298,16              | 4000( $\pm 2500$ ) | 900                 | —8000        | 1200                | —12500       | 1700                | —19500       |
| 400                 | 1500               | 931,7               | —8500        | 1300                | —14000       | 1800                | —21000       |
| 500                 | —500               | <i>Жидкая</i>       |              | 1400                | —15000       | 1900                | —22000       |
| 600                 | —2000              | 931,7               | —8500        | 1500                | —16500       | 2000                | —23000       |
| 700                 | —4000              | 1000                | —9500        |                     |              |                     |              |

Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $M = 101,9612$ )

Кристаллическая структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для окиси алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  известны три кристаллические модификации:

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) — решетка ромбоэдрическая, тип  $R_{o/r}$  — SBD 51, пространственная группа  $D_{3d}^6$  —  $R\bar{3}c$ .  $a = 5,12 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 55^\circ 17'$ ;

$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — решетка гексагональная тип  $H_{4,6/2,3}$  — SBD 56 ( $\beta$ -корунд), пространственная группа  $D_{6h}^4$  —  $C_{6/mmc}$ ,  $a = 5,62 \text{ \AA}$ ;  $c = 22,5 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 4,06$ ;

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — решетка кубическая, тип  $c_{0/r/4}^{\infty}$  — SBH 11 (шпинель), пространственная группа  $O_h^7$  —  $Fd\bar{3}m$ ,  $z = 8$ ;

$\gamma'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — решетка кубическая (гранцентрированная?),  $a = 3,95 \text{ \AA}$ .

Плотность  $Al_2O_3$ . По данным ряда авторов (1859—1930 гг.), плотность  $Al_2O_3$  колеблется в пределах от 3,30 до 3,99 [91—98].

Свойства природного корунда и искусственно полученной окиси алюминия резко различны; кроме того, они зависят от предыдущей обработки. Так для глинозема прокаленного при 600—1200°, плотность изменяется от 2,82 до 3,92 г/см<sup>3</sup>.

Плотность корунда принимается равной 4 [4].

Температура плавления  $Al_2O_3$ , по данным ряда авторов (1913—1931 г.), колеблется в пределах 2010—2055°С [54, 99—103].

Россини, Вагман и др. [55] дают значение температуры плавления 2040°С. Кубашевский и Эванс [6] дают значение температуры плавления 2030°С. Эту же цифру рекомендует Келли [104]. Брюер [105] рекомендует значение  $2030 \pm 20^\circ$ .

По данным для высокотемпературных энтальпий  $Al_2O_3$  получено  $T_{пл} = 2303 \pm 5^\circ K$  [56].

Давление насыщенного пара  $Al_2O_3$ . Данные Руффа с сотрудниками [106, 107] ошибочны, так как в условиях их опытов окись алюминия энергично восстанавливалась танталом, из которого были сделаны тигли. Из приводимых в табл. 30 данных более правильными являются величины, приведенные в литературном источнике [108].

Таблица 30  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $Al_2O_3$

| Температура |        | Давление<br>мм рт. ст. | Литературный<br>источник | Температура |        | Давление<br>мм рт. ст. | Литературный<br>источник |
|-------------|--------|------------------------|--------------------------|-------------|--------|------------------------|--------------------------|
| t, °C       | T, °K  |                        |                          | t, °C       | T, °K  |                        |                          |
| 1835        | 2108,2 | 9                      | [106]                    | 2125        | 2398,2 | 750                    | [106]                    |
| 2065        | 2338,2 | 140                    |                          | 2210        | 2483,2 | 760                    |                          |
| 2190        | 2463,2 | 749                    |                          | 2360        | 2633,2 | 6                      | [108]                    |
| 1830        | 2105,2 | 7                      |                          | 2490        | 2763,2 | 22                     |                          |
| 1840        | 2115,2 | 11                     |                          | 2580        | 2853,2 | 53                     |                          |
| 1930        | 2203,2 | 108                    |                          | 2980        | 3253,2 | 760                    |                          |
| 2018        | 2291,2 | 230                    |                          |             |        |                        |                          |
| 2070        | 2343,2 | 300                    |                          |             |        |                        |                          |

Брюер и Серси [14] провели 11 измерений давления паров над окисью алюминия, но их данные недостаточно надежны из-за того, что вольфрам камер, в которых велись опыты, восстанавливал окись алюминия.

Масс-спектрометрическое исследование состава продуктов испарения окиси алюминия в нейтральных условиях (2036—

2594° K), выполненное Дровартом, Де-Мария, Бернсом и Инграмом [78], показало, что основными продуктами испарения являются алюминий и кислород; кроме того, в состав паров входят  $AlO$  и  $Al_2O$  и небольшое количество  $Al_2O_2$ . Ионный ток  $Al_2O_3$  в парах не был отмечен; это означает, что парциальное давление  $Al_2O_3$  должно быть меньше  $10^{-10}$  ат при общем давлении продуктов испарения около  $2 \cdot 10^{-5}$  ат. Таким образом, в литературе нет данных, подтверждающих существование в парах окиси алюминия молекул  $Al_2O_3$ . Данных же для давления пара  $Al_2O_3$  в атмосфере кислорода в литературе нет.

Из-за трудностей в исследовании при таких высоких температурах результаты по давлению пара очень противоречивые, однако по ним можно вычислить приближенное уравнение для давления пара над жидкостью:

$$\lg P \text{ (ам)} = -\frac{27320}{T} + 8,415.$$

Это уравнение экстраполируется к давлению в 1 ат при температуре 3250°С.

Брюер [14] дает следующие данные по давлению насыщенного пара  $Al_2O_3$ :

|       |           |            |
|-------|-----------|------------|
| T, °K | 2740 ± 60 | 3800 ± 200 |
| P, ат | $10^{-3}$ | 1          |

Данные Стэлла приведены в табл. 31.

Таблица 31  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $Al_2O_3$ , ПО СТЭЛЛУ [184]

| P, мм рт. ст. | t, °C | P, мм рт. ст. | t, °C |
|---------------|-------|---------------|-------|
| 1             | 2148  | 100           | 2665  |
| 5             | 2306  | 200           | 2766  |
| 10            | 2385  | 400           | 2874  |
| 20            | 2465  | 760           | 2977  |
| 40            | 2549  | $T_{пл}$      | 2050  |
| 60            | 2599  |               |       |

Теплоемкость  $Al_2O_3$ . Теплоемкость  $Al_2O_3$  по данным различных авторов приведена в табл. 32.

Для низкотемпературных теплоемкостей  $Al_2O_3$  Келли [72] дает следующие значения:

|                       |        |        |      |      |      |       |       |
|-----------------------|--------|--------|------|------|------|-------|-------|
| T, °K                 | 15     | 25     | 50   | 100  | 150  | 200   | 298,1 |
| $C_p$ , кал/град·моль | (0,01) | (0,05) | 0,45 | 3,21 | 8,00 | 12,40 | 18,90 |

Россини, Вагман и др. [55] для теплоемкости  $Al_2O_3$  при 298° K дают значение 18,88 кал/град·моль.

Таблица 32

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $Al_2O_3$  (тв)

| $t, ^\circ C$ | $T, ^\circ K$ | Теплоемкость             |                            | Литературный источник |
|---------------|---------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
|               |               | удельная<br>кал/г · град | мольная<br>кал/моль · град |                       |
| -200          | 73,2          | 0,0160                   | 1,63                       | [43]                  |
| -182,1        | 91,1          | 0,0249                   | 2,54                       | [109]                 |
| -150          | 123,2         | 0,054                    | 5,50                       | [109]                 |
| -136          | 137,2         | 0,0789                   | 8,06                       | [110]                 |
| -122,6        | 150,6         | 0,0768                   | 7,83                       | [109]                 |
| -100          | 173,2         | 0,099                    | 10,09                      |                       |
| -73,1         | 200,1         | 0,1218                   | 12,42                      |                       |
| -50,0         | 223,2         | 0,143                    | 14,57                      |                       |
| -37,0         | 234,2         | 0,1560                   | 15,94                      | [110]                 |
| 0             | 273,2         | 0,174                    | 17,73                      | [110]                 |
| 2,0           | 275,1         | 0,1726                   | 17,59                      | [109]                 |
| 18,1          | 291,3         | 0,1813                   | 18,48                      | [109]                 |
| 26,0          | 299,2         | 0,2003                   | 20,47                      | [110]                 |
| 27            | 300           | 0,1840                   | 18,76                      | [111]                 |
| 50            | 323,2         | 0,198                    | 20,18                      | [111]                 |
| 100           | 373,1         | 0,2150                   | 21,92                      | [112]                 |
| 100           | 373,2         | 0,213                    | 21,70                      | [113]                 |
| 200           | 473,1         | 0,2359                   | 24,05                      |                       |
| 200           | 473,2         | 0,232                    | 23,64                      |                       |
| 227           | 500           | 0,2490                   | 25,38                      |                       |
| 300           | 573,1         | 0,2538                   | 25,87                      | [113]                 |
| 400           | 673,1         | 0,2675                   | 27,27                      | [113]                 |
| 400           | 673,2         | 0,256                    | 26,09                      | [113]                 |
| 427           | 700           | 0,2680                   | 27,32                      | [111]                 |
| 500           | 773,1         | 0,2769                   | 28,23                      | [113]                 |
| 527           | 800           | 0,2775                   | 28,29                      | [111]                 |
| 600           | 873,1         | 0,2822                   | 28,77                      | [6]                   |
| 600           | 873,2         | 0,268                    | 27,31                      | [6]                   |
| 627           | 900           | 0,2870                   | 29,26                      | [111]                 |
| 700           | 973,1         | 0,2832                   | 28,87                      | [6]                   |
| 727           | 1000          | 0,2965                   | 30,22                      | [111]                 |
| 800           | 1073          | 0,275                    | 28,03                      |                       |
| 827           | 1100          | 0,3060                   | 31,19                      |                       |
| 927           | 1200          | 0,3155                   | 32,16                      |                       |
| 1000          | 1273,3        | 0,2800                   | 28,54                      |                       |
| 1027          | 1300          | 0,3250                   | 33,13                      |                       |

Таблица 33

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $Al_2O_3$  (тв)

| Пределы температур<br>$^{\circ}C$ | Теплоемкость              |                            | Литературный источник |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|
|                                   | удельная<br>ккал/г · град | мольная<br>кал/моль · град |                       |
| -189,5—81,5                       | 0,0789*1                  | 8,04                       | [114]                 |
| -77—0                             | 0,1560*1                  | 15,90                      |                       |
| -2,7—48,55                        | 0,2003*1                  | 20,41                      |                       |
| 0—100                             | 0,1827*2                  | 18,62                      |                       |
| 0—100                             | 0,1827*3                  | 18,62                      | [115]                 |
| 8—97                              | 0,21732*3                 | 22,15                      | [116]                 |
| 9—98                              | 0,1976*4                  | 20,14                      | [116]                 |
| 12,6—100                          | 0,1981                    | 20,19                      | [117]                 |
| 15—100                            | 0,2003                    | 20,41                      | [118]                 |
| 20—96                             | 0,2030                    | 20,69                      | [113]                 |
| 18—170                            | 0,2441                    | 24,88                      | [119]                 |
| 15—195                            | 0,2195                    | 22,37                      | [118]                 |
| 111—145                           | 0,2355*7                  | 24,00                      | [111]                 |
| 19—255                            | 0,2556*8                  | 26,05                      | [119]                 |
| 19—283                            | 0,2592*8                  | 26,42                      | [119]                 |
| 15—315                            | 0,2311                    | 23,55                      | [118]                 |
| 30—300                            | 0,2260                    | 23,03                      | [120]                 |
| 20—351                            | 0,2697*8                  | 27,49                      | [119]                 |
| 20—352                            | 0,2315                    | 23,59                      | [113]                 |
| 15—420                            | 0,2400                    | 24,46                      | [118]                 |
| 15—510                            | 0,2460                    | 25,07                      | [118]                 |
| 250—281                           | 0,2507*7                  | 25,55                      | [111]                 |
| 21—653                            | 0,2524*5                  | 25,72                      | [111]                 |
| 375—404                           | 0,2690*7                  | 27,42                      | [113]                 |
| 20—914                            | 0,2606                    | 26,56                      | [111]                 |
| 30—1100                           | 0,2645*8                  | 26,96                      | [113]                 |
| 570—600                           | 0,2892*7                  | 29,47                      | [120]                 |
| 674—703                           | 0,2928*7                  | 29,84                      | [111]                 |
| 30—1500                           | 0,2755*8                  | 28,08                      | [120]                 |
| 796—803                           | 0,3047*7                  | 31,06                      | [111]                 |
| 30—1700                           | 0,2800*8                  | 28,54                      | [120]                 |
| 965—973                           | 0,3252*7                  | 33,14                      | [111]                 |
| 20—2030                           | 0,279                     | 28,44                      | [121]                 |

\*1 Чистый, продажный препарат фирмы Кальбаум, прокаленный.

\*2 Искусственный  $Al_2O_3$ .

\*3 Сапфир.

\*4 Корунд из Китая.

\*5 Чистый окисел, кристаллизованный из расплава.

\*6 Искусственный  $Al_2O_3$ .\*7 Окись с 99,71%  $Al_2O_3$ .\*8  $Al_2O_3$ , предварительно нагретый до 1800° С.

Таблица 34

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $Al_2O_3$ , кал/г · град

| Пределы температур °С | Гронов [122] | Эссер, Эвердик [123] | Вилке [120] | Рот, Бертрам [113] |
|-----------------------|--------------|----------------------|-------------|--------------------|
| 20—100                | —            | —                    | 0,2060      | —                  |
| 20—200                | 0,2039       | —                    | —           | 0,2156             |
| 20—300                | 0,2322       | 0,2186               | 0,2260      | 0,2262             |
| 20—400                | —            | 0,2295               | —           | 0,2353             |
| 20—500                | 0,2491       | 0,2374               | 0,2395      | 0,2431             |
| 20—600                | —            | 0,2431               | —           | 0,2483             |
| 20—700                | 0,2586       | 0,2471               | 0,2500      | 0,2543             |
| 20—800                | —            | 0,2501               | —           | 0,2579             |
| 20—900                | 0,2677       | 0,2531               | 0,2580      | 0,2600             |
| 20—1000               | —            | 0,2566               | —           | —                  |
| 20—1100               | 0,2706       | 0,2616               | 0,2675      | —                  |
| 20—1200               | —            | 0,2686               | —           | —                  |
| 20—1300               | 0,2763       | —                    | 0,2705      | —                  |
| 20—1400               | —            | —                    | —           | —                  |
| 20—1500               | 0,2810       | —                    | 0,2755      | —                  |
| 20—1600               | —            | —                    | —           | —                  |
| 20—1700               | —            | —                    | 0,2800      | —                  |

Тредвелл и Теребези [124] для интервала 298,1—1000° К приводят сглаженные данные теплоемкости Рота и Бертрама [113]:

|                              |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °К . . . . .    | 281,1 | 300   | 400   | 500   | 600   |
| Теплоемкость, кал/моль . . . | 18,80 | 18,90 | 22,70 | 24,70 | 26,25 |

|                              |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °К . . . . .    | 700   | 800   | 900   | 930   | 1000  |
| Теплоемкость, кал/моль . . . | 27,25 | 28,10 | 28,55 | 28,65 | 28,90 |

От 1000° К до температуры плавления (2323° К) они дают уравнение

$$C_p = 28,90 + 2,75 \cdot 10^{-3}.$$

Несколько выше точки плавления теплоемкость жидкого  $Al_2O_3$  приблизительно на 10% больше, чем по приведенному уравнению.

Келли [44] дает уравнение зависимости теплоемкости  $Al_2O_3$  от температуры:

$$C_p = 27,43 + 3,06 \cdot 10^{-3}T - 8,47 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (298 - 1800^\circ \text{ К}).$$

Кубашевский и Эванс [6] дают уравнение

$$C_p = 27,38 + 3,08 \cdot 10^{-3}T - 8,20 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Глушко и др. [81] предлагают следующее уравнение:

$$C_p = 25,71 + 3,96 \cdot 10^{-3}T \quad (1200 - 2303^\circ \text{ К}).$$

Теплота плавления  $Al_2O_3$ . Данные Ричардса, Тредвелла и Теребези [125, 124] для теплоты плавления  $Al_2O_3$  не верны. Рекомендуются величина  $28000 + 1000$  кал/моль.

Теплота плавления  $Al_2O_3$  по различным литературным данным приведена в табл. 35.

Таблица 35

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ  $Al_2O_3$ 

| Температура, °К | $L_{пл}$ , кал/моль | Литературный источник | Год  |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------|
| 2303            | 26 000              | [24]                  | —    |
| 2313            | 26 000              | [8]                   | 1952 |
| 2303            | 26 000              | [22]                  | 1958 |
| 2303            | $28\,000 \pm 1000$  | [23]                  | 1962 |

Теплота испарения  $Al_2O_3$ . Надежных данных по теплоте испарения  $Al_2O_3$  в литературе нет.

Имеющееся значение  $L_{исп} = 11790$  кал/моль, по данным Руффа и Коншака [108], не может считаться правильным, так как истинное давление пара молекул  $Al_2O_3$  над твердым или жидким  $Al_2O_3$  неизвестно (см. раздел «Давление пара  $Al_2O_3$ »).

Теплота образования  $Al_2O_3$ . По данным различных авторов (1878—1934 гг.), значение теплоты образования  $Al_2O_3$  колеблется в пределах от  $-375800$  до  $-421408$  кал/моль [131—141].

Рекомендуемые в справочных изданиях данные помещены в табл. 36 и 37.

Таблица 36

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $Al_2O_3$ , кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$ | Год  | Литературный источник | $-\Delta H_{298}^0$ | Год  | Литературный источник |
|---------------------|------|-----------------------|---------------------|------|-----------------------|
| 380 000             | 1936 | [142]                 | 396 190 (0° К)*     | 1952 | [55]                  |
| 260 000 (г)         | 1936 | [142]                 | 399 090*            | 1952 | [55]                  |
| 402 900             | 1940 | [150]                 | 384 840**           | 1952 | [55]                  |
| 398 000             | 1942 | [151]                 | $400\,600 \pm 1400$ | 1954 | [34]                  |
| $309\,040 \pm 240$  | 1945 | [152]                 | $399\,600 \pm 900$  | 1954 | [89]                  |
| 399 048             | 1949 | [143]                 | $400\,480 \pm 250$  | 1957 | [154]                 |
| 380 000             | 1949 | [155]                 | $400\,000 \pm 1500$ | 1958 | [6]                   |
| $400\,290 \pm 310$  | 1951 | [153]                 | $404\,400 \pm 300$  | 1962 | [76]                  |
| 403 000             | 1952 | [4]                   |                     |      |                       |

\* α-корунд.

\*\* γ-корунд.

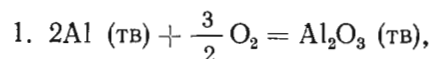
Таблица 37

РЕКОМЕНДОВАННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ  $Al_2O_3$ 

| $-\Delta H_{298}^0$ , кал/моль | Автор               | Литературный источник |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 380 000                        | Россини             | [55]                  |
| 380 000                        | Магнус              | [37]                  |
| 400 000 $\pm$ 1500             | Кубашевский и Эванс | [6]                   |
| 399 600 $\pm$ 900              | Кулин               | [89]                  |
| 399 040 $\pm$ 240              | Ланге               | [143]                 |
| 400 400 $\pm$ 300              | Глушко              | [76]                  |

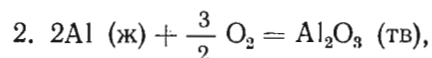
Настоящий справочник рекомендует  $\Delta H_{298} = -400400 \pm \pm 300$  кал/моль.

Приняв для теплоемкостей алюминия и  $Al_2O_3$  уравнения Келли, для теплоты образования  $Al_2O_3$  значение  $399040 \pm \pm 240$  кал/моль, для теплоты плавления алюминия значение 2550 кал/моль, Ланге [143] установил следующие зависимости теплоты образования  $Al_2O_3$  от температуры:



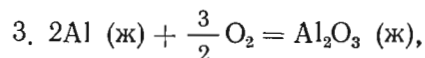
$$\Delta H_T' = -399970 + 0,07T + 1,07 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,41 \cdot 10^{-5}T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -399040.$$



$$\Delta H_T'' = -386830 - 4,33T + 4,28 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta H_{298}^0 = -386574.$$



$$\Delta H_T''' = -362680 - 0,27T - 0,21 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta H_{298}^0 = -362778.$$

Зависимость теплоты образования  $Al_2O_3$  от температуры представлена в табл. 38.

Таблица 38

ЗАВИСИМОСТЬ  $\Delta H^0$  И  $\Delta Z^0$ , кал/моль, ОБРАЗОВАНИЯ  $Al_2O_3$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО КУЛИНУ [89]

| $T^0$ , К | $-\Delta H_T^0$  | $-\Delta Z_T^0$  | $T$ , °К | $-\Delta H_T^0$ | $-\Delta Z_T^0$ |
|-----------|------------------|------------------|----------|-----------------|-----------------|
| 298,16    | 399600 $\pm$ 900 | 377300 $\pm$ 900 | 1100     | 403400          | 316700          |
| 400       | 399700           | 369600           | 1200     | 403000          | 308800          |
| 500       | 399600           | 362100           | 1300     | 402600          | 300900          |
| 600       | 399500           | 354600           | 1400     | 402300          | 293100          |
| 700       | 399200           | 347100           | 1500     | 401900          | 285400          |
| 800       | 399100           | 339700           | 1600     | 401500          | 277600          |
| 900       | 398900           | 332300           | 1700     | 401200          | 269900          |
| 931,7     | 398800           | 329900           | 1800     | 400800          | 262200          |
| 931,7     | 403900           | 329900           | 1900     | 400400          | 254500          |
| 1000      | 403700           | 324600           | 2000     | 400100          | 246800          |

Энтальпия  $Al_2O_3$ . Келли [44] дает следующее уравнение для энтальпии  $Al_2O_3$ :

$$H_T - H_{298} = 27,43T + 1,53 \cdot 10^{-3}T^2 + + 8,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 11,155 (0,5\%, 298 - 1800^\circ \text{К}).$$

Зависимость энтальпии от температуры приведена в табл. 39 и 40.

Таблица 39

ЭНТАЛЬПИЯ  $Al_2O_3$ , кал/моль

| $T$ , °К | $H_T - H_{298}^0$ | $T$ , °К | $H_T - H_{298}^0$ | $T$ , °К | $H_T - H_{298}^0$ |
|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| 400      | 2200              | 900      | 15750             | 1400     | 30850             |
| 500      | 4600              | 1000     | 18710             | 1500     | 33920             |
| 600      | 7220              | 1100     | 21710             | 1600     | 37000             |
| 700      | 9990              | 1200     | 24740             | 1700     | 40090             |
| 800      | 12840             | 1300     | 27790             | 1800     | 43190             |

Таблица 40

ЭНТАЛЬПИЯ  $Al_2O_3$ , кал/моль [76]

| $T, ^\circ K$ | $H_T^0 - H_0^0$ | $T, ^\circ K$ | $H_T^0 - H_0^0$ | $T, ^\circ K$ | $H_T^0 - H_0^0$ |
|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 293,15        | 2300            | 2100          | 56090           | 3900          | 146334          |
| 298,15        | 2394            | 2200          | 59512           | 4000          | 149794          |
| 400           | 4545            | 2300          | 62974           | 4100          | 153254          |
| 500           | 6971            | 2303          | 63078           | 4200          | 156714          |
| 600           | 9588            | 2303          | 91078           | 4300          | 160174          |
| 700           | 12333           | 2400          | 94434           | 4400          | 163634          |
| 800           | 15171           | 2500          | 97894           | 4500          | 167094          |
| 900           | 18078           | 2600          | 101354          | 4600          | 170554          |
| 1000          | 21038           | 2700          | 104814          | 4700          | 174015          |
| 1100          | 24037           | 2800          | 108274          | 4800          | 177474          |
| 1200          | 27070           | 2900          | 111734          | 4900          | 180934          |
| 1300          | 30136           | 3000          | 115194          | 5000          | 184394          |
| 1400          | 33242           | 3100          | 118654          | 5100          | 187854          |
| 1500          | 36387           | 3200          | 122114          | 5200          | 191314          |
| 1600          | 39572           | 3300          | 125574          | 5300          | 194774          |
| 1700          | 42796           | 3400          | 129034          | 5400          | 198234          |
| 1800          | 46060           | 3500          | 132494          | 5500          | 201694          |
| 1900          | 49364           | 3600          | 135954          | 5600          | 205154          |
| 2000          | 52707           | 3700          | 139414          | 5700          | 208614          |
|               |                 | 3800          | 142874          | 5800          | 212074          |
|               |                 |               |                 | 5900          | 215534          |
|               |                 |               |                 | 6000          | 218994          |

Энтропия  $Al_2O_3$ . Тредвелл и Теребези [124], экстраполируя теплоемкости при низких температурах от 0 до  $90^\circ K$ , получили для энтропии  $Al_2O_3$  следующее значение:

$$S_{298,1}^0 = 12,58 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Паркс и Келли [109] получили более высокую цифру

$$S_{298,1}^0 = 12,80 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Позднее Келли [126] предложил на основании данных Паркса и Келли [109], Симона и Свайна [127] и нескольких неопубликованных данных измерений Андерсона значение  $S_{298,1}^0 = 12,50 \pm 0,15$  (экстраполяция ниже  $28,18^\circ$  составляет 0,03).

Из уравнения, предложенного Келли [44] для теплоемкости  $Al_2O_3$ , нами выведено уравнение для  $S_T - S_{298}$ :

$$S_T - S_{298} = 63,19 \lg T + 3,06 \cdot 10^{-3} T + 4,235 \cdot 10^{-5} T^{-2} - 161,98.$$

Значения энтропии  $Al_2O_3$  по различным данным приведены в табл. 41—43.

Таблица 41

ЭНТРОПИЯ  $Al_2O_3$ , кал/град·моль, по Келли [44]

| $T, ^\circ K$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T - S_{298}^0$ |
|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| 400           | 6,32              | 900           | 27,92             | 1400          | 41,46             |
| 500           | 11,37             | 1000          | 31,06             | 1500          | 43,38             |
| 600           | 16,44             | 1100          | 33,91             | 1600          | 45,36             |
| 700           | 20,70             | 1200          | 36,55             | 1700          | 47,23             |
| 800           | 24,51             | 1300          | 38,99             | 1800          | 49,01             |

Таблица 42

ЭНТРОПИЯ  $Al_2O_3$ , кал/град·моль, по НЕЙМАНУ И БРАУНУ [111]

| $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ |
|---------------|---------|---------------|---------|
| 298           | 12,80   | 735           | 34,90   |
| 365           | 17,08   | 812           | 37,71   |
| 493           | 24,33   | 930           | 41,48   |
| 602           | 29,50   | 1096          | 46,65   |

Таблица 43

ЭНТРОПИЯ  $Al_2O_3$ , кал/град·моль, по ГЛУШКО [76]

| $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ K$ | $S_T^0$ |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| 293,15        | 11,857  | 2300          | 69,660  | 4200          | 102,654 |
| 298,15        | 12,175  | 2303          | 69,706  | 4300          | 103,468 |
| 400           | 18,351  | 2303          | 81,864  | 4400          | 104,264 |
| 500           | 23,752  | 2400          | 83,291  | 4500          | 105,041 |
| 600           | 28,521  | 2500          | 84,704  | 4600          | 105,802 |
| 700           | 32,751  | 2600          | 86,061  | 4700          | 106,546 |
| 800           | 36,539  | 2700          | 87,367  | 4800          | 107,274 |
| 900           | 39,962  | 2800          | 88,625  | 4900          | 107,988 |
| 1000          | 43,078  | 2900          | 89,839  | 5000          | 108,687 |
| 1100          | 45,939  | 3000          | 91,012  | 5100          | 109,372 |
| 1200          | 48,578  | 3100          | 92,147  | 5200          | 110,044 |
| 1300          | 51,032  | 3200          | 93,245  | 5300          | 110,703 |
| 1400          | 53,333  | 3300          | 94,310  | 5400          | 111,350 |
| 1500          | 55,503  | 3400          | 95,342  | 5500          | 111,984 |
| 1600          | 57,558  | 3500          | 96,346  | 5600          | 112,608 |
| 1700          | 59,513  | 3600          | 97,321  | 5700          | 113,220 |
| 1800          | 61,378  | 3700          | 98,269  | 5800          | 113,822 |
| 1900          | 63,165  | 3800          | 99,191  | 5900          | 114,414 |
| 2000          | 64,879  | 3900          | 100,090 | 6000          | 114,995 |
| 2100          | 66,530  | 4000          | 100,966 |               |         |
| 2200          | 68,122  | 4100          | 101,820 |               |         |

Россини, Вагман и др. [55] приводят  $S_{298} = 12,86$  кал/град·моль.

Кубашевский и Эванс [6] на основании данных Келли [128] и Керр, Джонстон и Халлет [128] дают значение  $S_{298} = 12,2 \pm 0,1$  кал/град·моль.

Новые данные по низкотемпературным теплоемкостям (Керр, Джонстон и Халлетт [129] и Джиннингс и Фурукава [130]) приводят к величинам  $S_{298}^0 = 12,165 \pm 0,02$  и  $12,175 \pm 0,001$  кал/град·моль; соответственно при этом экстраполяция ниже  $14^\circ\text{K}$  приводит к величине  $S_{14}^0 = 0,003$  кал/град·моль.

Для  $S_{298}^0$  следует рекомендовать значение  $12,175 \pm 0,01$  кал/(град·моль).

Функция  $\Phi'$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В табл. 44 приведены значения  $\Phi'$ , вычисленные Глушко [76].

Таблица 44  
ФУНКЦИЯ  $\Phi'$  ДЛЯ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кал/град·моль, ПО ГЛУШКО [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'_T$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'_T$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'_T$ |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| 293,15              | 4,011     | 2200                | 41,071    | 4000                | 63,517    |
| 298,15              | 4,145     | 2300                | 42,280    | 4100                | 64,441    |
| 400                 | 6,988     | 2303                | 42,316    | 4200                | 65,341    |
| 500                 | 9,810     | 2303                | 42,316    | 4300                | 66,218    |
| 600                 | 12,541    | 2400                | 43,943    | 4400                | 67,074    |
| 700                 | 15,132    | 2500                | 45,546    | 4500                | 67,909    |
| 800                 | 17,575    | 2600                | 47,079    | 4600                | 68,725    |
| 900                 | 19,874    | 2700                | 48,547    | 4700                | 69,522    |
| 1000                | 22,040    | 2800                | 49,956    | 4800                | 70,300    |
| 1100                | 24,087    | 2900                | 51,310    | 4900                | 71,063    |
| 1200                | 26,020    | 3000                | 52,614    | 5000                | 71,808    |
| 1300                | 27,850    | 3100                | 53,872    | 5100                | 72,538    |
| 1400                | 29,589    | 3200                | 55,084    | 5200                | 73,253    |
| 1500                | 31,245    | 3300                | 56,257    | 5300                | 73,953    |
| 1600                | 32,825    | 3400                | 57,391    | 5400                | 74,640    |
| 1700                | 34,339    | 3500                | 58,491    | 5500                | 75,312    |
| 1800                | 35,789    | 3600                | 59,556    | 5600                | 75,973    |
| 1900                | 37,184    | 3700                | 60,590    | 5700                | 76,621    |
| 2000                | 38,525    | 3800                | 61,593    | 5800                | 77,258    |
| 2100                | 39,820    | 3900                | 62,568    | 5900                | 77,883    |
|                     |           |                     |           | 6000                | 78,4966   |

Энтродия образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По Келли [72], энтропия образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет  $-74,58$  э. е.

Брюер [105] дает значение энтропии образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 \Delta S_{298}^0 = -24,8$  э. е., т. е. на  $\text{Al}_2\text{O}_3 \Delta S_{298}^0 = -74,4$  э. е.

По данным, рекомендуемым в этом справочнике,  $\Delta S_{298}^0 = -74,91$  э. е.

Изобарный потенциал образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изобарный потенциал образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $298^\circ\text{K}$  из элементов  $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$  представлен в табл. 45.

Таблица 45  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кал/моль

| $-\Delta Z_{298}^0$                 | Метод                                             | Автор                 | Год  | Литературный источник |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|------|-----------------------|
| 356300                              | Из э. д. с.                                       | Паркс, Келли          | 1926 | [109]                 |
| 359100                              |                                                   | Улих                  | 1930 | [144]                 |
| 354500 ( $298^\circ\text{K}$ )      |                                                   | Нейман, Браун         | 1930 | [111]                 |
| 307500 ( $T = 930^\circ\text{K}$ )  |                                                   | Нейман, Браун         | 1930 |                       |
| 277100 ( $T = 1300^\circ\text{K}$ ) | Из э. д. с. Рекомендуемая                         | Дроссбах              | 1930 | [145]                 |
| 298400 ( $T = 1300^\circ\text{K}$ ) |                                                   | Россини, Вагман и др. | 1952 | [55]                  |
| 376770 ( $\alpha$ -корунд)          |                                                   | Томпсон               | 1942 | [146]                 |
| 384840 ( $\gamma$ -корунд)          |                                                   | Ланге                 | 1949 | [143]                 |
| 376830                              | Из равновесия $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ | Брюер                 | 1953 | [105]                 |
| 378000                              | По 3-му закону                                    | Кулин                 | 1954 | [89]                  |
| $377300 \pm 900$                    |                                                   |                       |      |                       |

Зависимость изобарного потенциала образования от температуры представлена в табл. 46.

Тредвелл и Теребези [124] подсчитали изобарный потенциал образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от комнатной температуры до  $2600^\circ\text{K}$  с помощью уравнения Нернста из оцененных и дополненных авторами термических данных (табл. 46). Кроме того, полученные величины изобарных потенциалов они сравнили:

а) в температурном интервале  $360\text{--}460^\circ\text{K}$  с величинами э. д. с. хлорно-алюминиевой цепи, изученной авторами, и данными Фишера и Гевера, изучавшими реакцию действия хлористого водорода на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

б) в интервале  $1120\text{--}1380^\circ\text{K}$  с величинами э. д. с. кислородно-алюминиевой цепи, изученной авторами;

в) в интервале  $1930\text{--}2160^\circ\text{K}$  с величинами, вычисленными из реакции восстановления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  углеродом до металлического алюминия, при условии, что при высоких температурах алюминий растворяет заметные количества карбида алюминия. Во всех случаях получено удовлетворительное совпадение.

Таблица 46

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [124]

| Температура |       | $-\Delta Z^\circ$<br>кал/моль | Температура |      | $-\Delta Z^\circ$<br>кал/моль |
|-------------|-------|-------------------------------|-------------|------|-------------------------------|
| °C          | °K    |                               | °C          | °K   |                               |
| 20          | 293,1 | 371450                        | 1126,8      | 1400 | 287174                        |
| 25          | 298,1 | 371077                        | 1226,8      | 1500 | 279411                        |
| 26,8        | 300   | 370924                        | 1326,8      | 1600 | 271592                        |
| 126,8       | 400   | 363576                        | 1426,8      | 1700 | 264064                        |
| 226,8       | 500   | 356034                        | 1526,8      | 1800 | 255941                        |
| 326,8       | 600   | 348645                        | 1626,8      | 1900 | 248260                        |
| 426,8       | 700   | 341061                        | 1726,8      | 2000 | 240428                        |
| 526,8       | 800   | 333699                        | 1826,8      | 2100 | 232762                        |
| 626,8       | 900   | 326268                        | 1926,8      | 2200 | 223943                        |
| 656,8       | 930   | 324026                        | 2026,8      | 2300 | 217360                        |
| 726,8       | 1000  | 318629                        | 2046,8      | 2320 | 215824                        |
| 826,8       | 1100  | 310561                        | 2126,8      | 2400 | 209915                        |
| 926,8       | 1200  | 302798                        | 2226,8      | 2500 | 202428                        |
| 1026,8      | 1300  | 294910                        | 2326,8      | 2600 | 194997                        |

Ланге [143] рассчитал  $\Delta Z_T^\circ$  для реакции образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приняв по Келли теплоемкости:

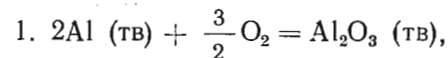
$$\text{Al (ж)} \quad C_p = 7,00 \text{ (3\% до } 1000^\circ\text{C)};$$

$$\text{Al (тв)} \quad C_p = 4,80 + 3,22 \cdot 10^{-3}T \text{ (3\%)};$$

$$\text{O}_2 \quad C_p = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3}T - 1,88 \cdot 10^{-5}T^{-2};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad C_p = 22,08 + 8,97 \cdot 10^{-3}T - 5,23 \cdot 10^{-2} \text{ (5\%, до } 1500^\circ\text{C)}$$

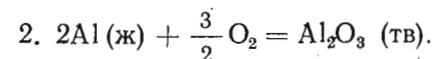
и теплоту образования  $\Delta H_{298}^\circ = -399040 \pm 240 \text{ кал/моль}$ , найденную Снайдером и Сельтцем [152] и используя стандартные энтропии, получил следующие уравнения:



$$\Delta Z_T^\circ = -399970 - 0,16T \lg T - 1,97 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 1,21 \cdot 10^5 T^{-1} + 77,01T,$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -376830;$$

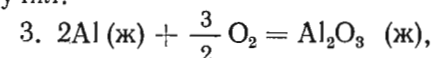


$$\Delta Z_T^\circ = -403500 + 9,97T \lg T - 4,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 53,86T.$$

При использовании вместо величин энтропии данных Брюннера [148] для равновесия  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{Al (ж)} + 3\text{CO}$  (см. ниже, стр. 69) Ланге [143] получил для реакции (2)

$$\Delta Z_T^\circ = -386830 + 9,97T \lg T - 4,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 50,57T.$$

Используя для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ж)  $C_p = 36,15$  [24] и  $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 26\,000$  [104], Ланге получил:



$$\Delta Z_T^\circ = -362680 + 0,61T \lg T + 0,21 \cdot 10^{-3}T^2 + 57,20T,$$

а используя данные Брюннера [148, 149] с учетом растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}$  (ж) — то же уравнение, но в последнем члене  $+59,60T$ .

Расчеты Ланге для  $-\Delta Z_T^\circ \text{ Al}_2\text{O}_3$  (тв) выше результатов, вычисляемых на основе данных Тредвелла и Терезеби для э. д. с. (см. выше стр. 35) при  $400\text{—}2000^\circ\text{C}$  на  $5000\text{—}8000 \text{ кал}$ .

На стр. 31 приведены значения  $\Delta Z_T^\circ$  для реакции образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по Кулину, рассчитанные им по третьему закону.

### § 3. СЕРНИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ $\text{Al}_2\text{S}_3$ ( $M = 150,155$ )

Кристаллическая структура  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Для  $\text{Al}_2\text{S}_3$  известны три модификации:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

Превращение  $\alpha\text{-Al}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \gamma\text{-Al}_2\text{S}_3$  происходит при  $1000^\circ\text{C}$ , а  $\beta\text{-Al}_2\text{S}_3$  образуется только в присутствии углерода.  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Al}_2\text{S}_3$  имеют гексагональную структуру с постоянными решетки:

$$\left. \begin{array}{l} a = 6,423 \text{ \AA} \\ c = 17,83 \text{ \AA} \\ c/a = 2,775 \end{array} \right\} \text{ для } \alpha\text{-Al}_2\text{S}_3$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 3,579 \text{ \AA} \\ c = 5,829 \text{ \AA} \\ c/a = 1,628 \end{array} \right\} \text{ для } \beta\text{-Al}_2\text{S}_3$$

Высокотемпературная модификация  $\gamma\text{-Al}_2\text{S}_3$  имеет ромбоэдрическую структуру типа корунда:  $a = 6,86 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 56^\circ 16'$  [157].

Плотность  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Плотность сернистого алюминия по данным различных авторов колеблется от 2,02 до 2,37 [4, 158, 159].

Температура плавления  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Бильтц и Каспари [159] дают для температуры плавления  $\text{Al}_2\text{S}_3$  значение  $1100 \pm 10^\circ\text{C}$ . Славинский [4] приводит то же значение. Для  $\text{AlS}$  дается температура плавления  $2100^\circ\text{C}$ . Кубашевский и Эванс [6] дают значение  $1100^\circ$ .

Давление насыщенного пара  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . При нагревании в вакууме происходит сублимация, сопровождающаяся незначительной диссоциацией. По данным Пикона [160], потери в весе за 1 ч составляют:

|                       |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|
| Температура, °C . . . | 1300 | 1400 | 1500 |
| Потеря, % . . . . .   | 1    | 4    | 15   |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Теплота образования  $\text{Al}_2\text{S}_3$  по различным литературным данным приведена в табл. 47.

Таблица 47  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , кал/моль

| $\bar{Q}_p = -\Delta H_{298}^0$ | Метод                                                                                                 | Автор                  | Год  | Литературный источник |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------|-----------------------|
| 126400                          | $2\text{Al} + 3\text{S}_{\text{тв}} = \text{Al}_2\text{S}_3$                                          | Бертело                | 1897 | [161]                 |
| 172900 ± 400                    |                                                                                                       | Капустинский, Голутвин | 1951 | [162]                 |
| 121550                          | $2\text{Al} + 3\text{S}_{\text{ромб}} = \text{Al}_2\text{S}_3$<br>(порошок в атмосфере $\text{H}_2$ ) | Коршунов               | 1950 | [163]                 |
| 140500                          | —                                                                                                     | Славинский             | —    | [4]                   |
| 140500                          | —                                                                                                     | Бридке, Капустинский   | —    | [156]                 |
| 121600                          | —                                                                                                     | Россини                | —    | [55]                  |

Для энтропии образования  $\text{Al}_2\text{S}_3$  Россини [55] рекомендует значение  $S_{298}^0 = 23$  кал/моль·град. Для изобарного потенциала образования Россини [55] рекомендует значение

$$\Delta Z_{298}^0 = -117700 \text{ кал/моль.}$$

#### § 4. ГАЛОГЕНИДЫ АЛЮМИНИЯ

##### Однохлористый алюминий $\text{AlCl}$ (г) ( $M = 62,4345$ )

Термодинамические функции  $\text{AlCl}$  вычислялись Хейзе и Виландом [164] ( $\Phi''$  для  $T \leq 1500^\circ\text{C}$ ), Фостером, Расселом и Кокраном [165] ( $\Phi''$  для  $T \leq 2400^\circ\text{K}$ ), Гордоном [166] ( $T \leq 6000^\circ\text{K}$ ) и Олتمانом [167] ( $T \leq 6000^\circ\text{K}$ ).

Результаты расчетов, выполненных в работах [164, 165], хорошо согласуются с данными справочника Глушко [76]. Значения термодинамических функций  $\text{AlCl}$  (г), вычисленные Олتمانом и Гордоном, практически идентичны. При высоких температурах они существенно отличаются от данных Глушко [76]. Расхождения обусловлены менее точной методикой расчета в работах [166, 167].

Теплота образования  $\text{AlCl}$  (г). Значения теплоты образования приведены в табл. 48.

Таблица 48

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{AlCl}$  (г)

| $-\Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Год  | Автор                                            | Литературный источник |
|---------------------------------|------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| 10500 ± 200                     | 1951 | Хейзе и Виланд                                   | [164]                 |
| 13850                           | 1950 | Фостер, Рассел и Кокран (по литературным данным) | [165]                 |
| 13300                           | 1950 | Фостер, Рассел и Кокран (по данным эксперимента) | [165]                 |
| 11800                           | 1948 | Гросс, Кампбелл, Кент и Леви                     | [168]                 |
| 10280                           | 1952 | Хеймгартнер                                      | [169]                 |
| 11000 ± 800                     |      | Глушко и др.                                     | [76]                  |

В качестве рекомендованного значения следует принять  $\Delta H_{298}^0 = -11000 \pm 800$  кал/моль.

Энтальпия  $\text{AlCl}$  (г). Келли [79] дает для зависимости энтальпии  $\text{AlCl}$  (г) от температуры следующее уравнение:

$$H_T - H_{298} = 8,82T + 0,04 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,52 \cdot 10^5T^{-1} - 2,808$$

(1%; 298 — 2000° K).

Значения энтальпии приведены в табл. 49 и 50.

Таблица 49

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlCl}$  (г), по КЕЛЛИ [79]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 400                 | 855                         | 1000                | 6110                        |
| 500                 | 1715                        | 1200                | 7890                        |
| 600                 | 2585                        | 1400                | 9670                        |
| 700                 | 3460                        | 1600                | 11450                       |
| 800                 | 4340                        | 1800                | 13230                       |
| 900                 | 5225                        | 2000                | 15015                       |

Таблица 50

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlCl}$  (г), по ГЛУШКО [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 293,15              | 2187                        | 1200                | 10202                       | 3500                | 31644                       |
| 298,15              | 2228                        | 1400                | 12016                       | 4000                | 36556                       |
| 400                 | 3087                        | 1600                | 13837                       | 4500                | 41630                       |
| 500                 | 3952                        | 1800                | 15671                       | 5000                | 46920                       |
| 600                 | 4829                        | 2000                | 17514                       | 5500                | 52476                       |
| 800                 | 6604                        | 2500                | 22153                       | 6000                | 58290                       |
| 1000                | 8397                        | 3000                | 26856                       |                     |                             |

Энтропия и функция  $\Phi'$  для  $\text{AlCl}$  (г). Значения энтропии и функции  $\Phi'$  для  $\text{AlCl}$  (г), по Келли, приведены в табл. 51 и 52.

Таблица 51

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlCl}$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 54,321                   | 1200                | 66,663                   | 3500                | 76,587                   |
| 298,15              | 54,461                   | 1400                | 68,061                   | 4000                | 77,898                   |
| 400                 | 56,938                   | 1600                | 69,278                   | 4500                | 79,094                   |
| 500                 | 58,867                   | 1800                | 70,357                   | 5000                | 80,209                   |
| 600                 | 60,465                   | 2000                | 71,326                   | 5500                | 81,266                   |
| 800                 | 63,018                   | 2500                | 73,396                   | 6000                | 82,279                   |
| 1000                | 65,018                   | 3000                | 75,110                   |                     |                          |

Таблица 52

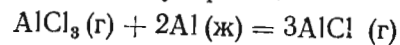
ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlCl}$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/град·моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/град·моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/град·моль |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 46,862                   | 1200                | 58,161                   | 3500                | 67,546                   |
| 298,15              | 46,989                   | 1400                | 59,478                   | 4000                | 68,759                   |
| 400                 | 49,220                   | 1600                | 60,630                   | 4500                | 69,843                   |
| 500                 | 50,963                   | 1800                | 61,051                   | 5000                | 70,825                   |
| 600                 | 52,417                   | 2000                | 62,569                   | 5500                | 71,725                   |
| 800                 | 54,763                   | 2500                | 64,535                   | 6000                | 72,564                   |
| 1000                | 56,021                   | 3000                | 66,158                   |                     |                          |

### Двухлористый алюминий $\text{AlCl}_2$ (г) ( $M = 97,8875$ )

Прямых экспериментальных данных, позволяющих установить наличие молекул  $\text{AlCl}_2$  в парах треххлористого алюминия, в литературе нет.

Хеймгартнер [169], исследуя реакцию



в интервале 878—1383° K, установил, что результаты его исследования не могут быть объяснены, если принять, что в парах над смесью  $\text{Al}$  и  $\text{AlCl}_3$  содержатся только  $\text{AlCl}$  (г) и  $\text{AlCl}_3$  (г); поэтому он предположил, что в условиях его опытов образуется также

$\text{AlCl}_2$  (г) и вычислил теплоту образования газа. Он нашел, что она равна  $-76\,000$  кал/моль.

Ранее Мишар [170, 171], определяя энергию связи  $\text{AlCl}_2$ —Cl спектрометрически, нашел, что теплота образования  $\text{AlCl}_2$  (г) должна превышать по абсолютной величине  $-62\,000$  кал/моль.

В справочнике Глушко [76] рекомендуется значение  $-76\,000 \pm \pm 500$  кал/моль.

Значения энтальпии, энтропии и Функции  $\Phi'$  для  $\text{AlCl}_2$  (г) приведены в табл. 53—55.

Таблица 53

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlCl}_2$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 293,15              | 3012                        | 1200                | 15214                       | 3500                | 47110                       |
| 298,15              | 3074                        | 1400                | 17975                       | 4000                | 54060                       |
| 400                 | 4366                        | 1600                | 20741                       | 4500                | 61007                       |
| 500                 | 5677                        | 1800                | 23510                       | 5000                | 67960                       |
| 600                 | 7012                        | 2000                | 26282                       | 5500                | 73521                       |
| 800                 | 9722                        | 2500                | 33220                       | 6000                | 81864                       |
| 1000                | 12462                       | 3000                | 40164                       |                     |                             |

Таблица 54

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlCl}_2$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 69,451                   | 1200                | 88,202                   | 3500                | 103,037                  |
| 298,15              | 69,660                   | 1400                | 90,329                   | 4000                | 104,893                  |
| 400                 | 73,381                   | 1600                | 92,176                   | 4500                | 106,530                  |
| 500                 | 76,304                   | 1800                | 93,808                   | 5000                | 107,995                  |
| 600                 | 78,740                   | 2000                | 95,268                   | 5500                | 109,320                  |
| 800                 | 82,638                   | 2500                | 98,364                   | 6000                | 110,530                  |
| 1000                | 85,692                   | 3000                | 100,896                  |                     |                          |

Таблица 55

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlCl}_3$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi', \text{кал/моль}\cdot\text{град}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi', \text{кал/моль}\cdot\text{град}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi', \text{кал/моль}\cdot\text{град}$ |
|---------------------|------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|
| 293,15              | 59,175                                   | 1200                | 75,524                                   | 3500                | 89,577                                   |
| 298,15              | 59,349                                   | 1400                | 77,490                                   | 4000                | 91,378                                   |
| 400                 | 62,467                                   | 1600                | 79,213                                   | 4500                | 92,973                                   |
| 500                 | 64,950                                   | 1800                | 80,747                                   | 5000                | 94,403                                   |
| 600                 | 67,053                                   | 2000                | 82,127                                   | 5500                | 95,700                                   |
| 800                 | 70,485                                   | 2500                | 85,076                                   | 6000                | 96,886                                   |
| 1000                | 73,230                                   | 3000                | 87,508                                   |                     |                                          |

Хлористый алюминий  $\text{AlCl}_3$  ( $M = 133,3405$ )

Кристаллическая структура  $\text{AlCl}_3$ . Кристаллический треххлористый алюминий имеет сложную гексагональную структуру. Сведения о полиморфизме  $\text{AlCl}_3$  в литературе отсутствуют. Тип  $DO_{131}$ , пространственная группа  $D_{3d}^3$  или тип  $DO_{15}$ , пространственная группа  $C_{32}$ ,  $D_3^3$  или  $D_5^3$  [90].

Симметрия  $C_{32h}$ ;  $a = 5,93 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,24 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,16 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 71,4$ ; 4 молекулы в элементарной ячейке [172].

Плотность  $\text{AlCl}_3$ . По данным различных авторов значения плотности  $\text{AlCl}_3$  представлены в табл. 56.

Таблица 56

ПЛОТНОСТЬ  $\text{AlCl}_3$ 

| Плотность $\text{г/см}^3$ | Температура $^\circ\text{C}$ | Модификация, вид, состояние | Год  | Литературный источник |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|------|-----------------------|
| 2,41                      | 25                           | Сублимированный             | 1921 | [173]                 |
| 2,44                      | 25                           |                             | 1922 | [174]                 |
| 1,33                      | 190                          |                             | 1923 | [175]                 |
| 1,28                      | 210                          |                             |      |                       |
| 1,23                      | 230                          |                             |      |                       |
| 2,445                     | —                            | —                           | 1925 | [176]                 |
| 2,44                      | —                            | —                           | 1943 | [177]                 |

Температура плавления  $\text{AlCl}_3$ . Температура плавления, по данным различных авторов (1887—1932 г.), колеблется в пределах от  $190$  до  $194^\circ\text{C}$ . Россини и др. [55] рекомендуют значение  $192^\circ\text{C}$ . У Фихте [178] приводится то же значение  $192^\circ\text{C}$ . Стэлл [179] дает значение  $192,4^\circ\text{C}$ . Кубашевский и Эванс [6] дают значение  $193^\circ\text{C}$ . Глушко [76] рекомендует  $192,4^\circ\text{C}$ .

Давление насыщенного пара  $\text{AlCl}_3$ . Опытные данные различных авторов по давлению насыщенного пара  $\text{AlCl}_3$  представлены в табл. 57.

Таблица 5

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{AlCl}_3$ 

| Температура      |                  | $P$<br>мм рт. ст. | Литературный источник | Температура      |                  | $P$<br>мм рт. ст. | Литературный источник |
|------------------|------------------|-------------------|-----------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                   |                       | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                   |                       |
| 115,5            | 388,7            | 5                 | [180]                 | 177,0            | 450,2            | 679               | [180]                 |
| 119,6            | 392,8            | 6,9               | [181]                 | 177,2            | 450,4            | 626               | [181]                 |
| 120,7            | 393,9            | 7,7               | [181]                 | 178,5            | 451,7            | 724,5             | [180]                 |
| 125,5            | 398,7            | 12                | [180]                 | 181,2            | 454,4            | 932               | [180]                 |
| 127,3            | 400,5            | 14,5              | [181]                 | 182,7            | 455,9            | 752               | [182]                 |
| 130,6            | 403,8            | 18,9              | [181]                 | 188,0            | 461,2            | 1286              | [183]                 |
| 136,0            | 409,2            | 32                | [180]                 | 188,5            | 461,7            | 1452              | [180]                 |
| 137,9            | 411,1            | 35,0              | [181]                 | 189,2            | 462,4            | 1601              | [183]                 |
| 144,0            | 417,2            | 55,4              | [181]                 | 193,3            | 466,5            | 1770              | [180]                 |
| 144,2            | 417,4            | 56                | [180]                 | 196,8            | 470,0            | 1868              | [183]                 |
| 150,6            | 423,8            | 89,0              | [181]                 | 197,4            | 470,6            | 1906              | [183]                 |
| 154,3            | 427,4            | 127,5             | [180]                 | 198,7            | 471,9            | 1965              | [183]                 |
| 155,1            | 428,3            | 135,5             | [181]                 | 199,8            | 473,0            | 2012              | [183]                 |
| 161,0            | 434,2            | 199,5             | [181]                 | 200,0            | 473,2            | 2052              | [180]                 |
| 163,3            | 436,4            | 251               | [180]                 | 202,4            | 475,6            | 2129              | [183]                 |
| 167,8            | 441,0            | 250               | [182]                 | 203,0            | 476,1            | 2194              | [180]                 |
| 168,1            | 441,3            | 351               | [181]                 | 203,8            | 477,0            | 2186              | [183]                 |
| 170,6            | 442,8            | 433               | [180]                 | 204              | 477,2            | 1801              | [182]                 |
| 171,1            | 444,3            | 312               | [182]                 | 207,5            | 480,7            | 2006              | [182]                 |
| 175,7            | 448,9            | 433               | [182]                 | 213              | 486,2            | 2736              | [182]                 |

Стэлл [179], графически обработав имеющиеся экспериментальные данные, воспроизвел наиболее точные экспериментальные результаты (табл. 58).

Таблица 58

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{AlCl}_3$  (тв) ПО СТЕЛЛУ [179]

| $P, \text{мм рт. ст.}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{мм рт. ст.}$ | $t, ^\circ\text{C}$ |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 1                      | 100,0               | 60                     | 145,4               |
| 5                      | 116,4               | 100                    | 152,0               |
| 10                     | 123,8               | 200                    | 161,8               |
| 20                     | 131,8               | 400                    | 171,6               |
| 40                     | 139,9               | 760                    | 180,2               |

Майер [184] дает уравнение зависимости давления насыщенного пара  $\text{AlCl}_3$  от температуры, применимое в пределах 70—180°С:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{0,05223A}{T} + B,$$

где  $A = 115\,000$  дж и  $B = 16,24$ .

Смит, Мейеринг, Камерманс [190] для давления насыщенного пара  $\text{AlCl}_3$  на основании своих опытных данных дают уравнения:

$$\lg P \text{ (тв)} = -\frac{6,00 \cdot 10^3}{T} + 15,115,$$

$$\lg P \text{ (ж)} = -\frac{2,07 \cdot 10^3}{T} + 6,678.$$

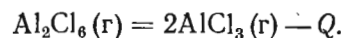
Тредвелл и Теребези [185] дают уравнение

$$\lg P \text{ (тв) мм рт. ст.} = \frac{6,0 \cdot 10^3}{T} + 13,27.$$

Кубашевский и Эванс [6] на основании данных Келли [58] дают для давления насыщенного пара  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  следующее уравнение:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{6360}{T} + 3,77 \lg T - 6,12 \cdot 10^{-3}T + 9,66 (298^\circ - t \text{ возгонки}).$$

Диссоциация  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  в парах. Так как пары треххлористого алюминия при проведении опытов по измерению давления насыщенного пара практически полностью состоят из димеризованных молекул, то для вычисления его теплоты сублимации  $\text{AlCl}_3$  (кр) =  $\text{AlCl}_3$  (г) необходимо знать константы равновесия реакции



Эти значения были вычислены Фишером, Ральфсом и Бенцем [185] (605—869°К) и Смитом и Мейерингом [186] (669—816°К) на основании измерений плотности насыщенных паров  $\text{AlCl}_3$ .

Соответственно их уравнения:

$$\lg K_p = -\frac{29000}{4,571T} + 1,75 \lg T - 9,414 \cdot 10^{-4}T + 3,$$

отсюда теплота диссоциации равна 29 ккал/моль  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ;

$$\lg K_p = -\frac{6150}{T} + 10,03;$$

по формуле Клаузиуса — Клапейрона

$$Q = -4,571 \frac{d \lg K_p}{d 1/T},$$

отсюда теплота диссоциации равна 28 ккал/моль  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

Теплоемкость  $\text{AlCl}_3$ . Значения по истинной теплоемкости  $\text{AlCl}_3$  приведены в табл. 59 и 60.

Таблица 59

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{AlCl}_3$ ,  
ПО ФИШЕРУ [188]

| Температура |       | Теплоемкость |          |
|-------------|-------|--------------|----------|
| °С          | °К    | удельная     | молярная |
| -182,7      | 90,5  | 0,1290       | 17,2     |
| -78,0       | 195,2 | 0,1440       | 19,2     |
| 52,5        | 325,7 | 0,1643       | 21,9     |
| 99,0        | 372,2 | 0,1696       | 22,6     |
| 108,4       | 381,6 | 0,1703       | 22,7     |
| 157,6       | 430,8 | 0,1748       | 23,3     |
| 173,4       | 446,6 | 0,1763       | 23,5     |

Таблица 60

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{AlCl}_3$  (кристаллического  
и жидкого) [76]

| T, °К           | $C_p^0$<br>кал/моль·град | T, °К  | $C_p^0$<br>кал/моль·град |
|-----------------|--------------------------|--------|--------------------------|
| Кристаллический |                          | Жидкий |                          |
| 293,15          | 21,46                    | 500    | 31,20                    |
| 298,15          | 21,60                    | 600    | 31,20                    |
| 400             | 24,45                    | 700    | 31,20                    |
| 465,6           | 26,29                    | 800    | 31,20                    |
| Жидкий          |                          | 900    | 31,20                    |
| 465,6           | 31,20                    | 1000   | 31,20                    |

Россини [55] рекомендует  $C_{p298} = 21,3$  кал/град·моль.

Для теплоемкости хлоридов алюминия Келли [79] предлагает на основании данных Фишера уравнения:

для  $\text{AlCl}_3$  (тв)

$$C_p = 13,25 + 28,00 \cdot 10^{-3}T (298 - 465,6^\circ \text{К}),$$

для  $\text{AlCl}_3$  (ж)

$$C_p = 31,20 (465,6 - 500^\circ \text{К}),$$

для  $\text{AlCl}$  (г)

$$C_p = 8,82 + 0,08 \cdot 10^{-3}T - 0,52 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Вышеприведенные уравнения для теплоемкости  $\text{AlCl}_3$  взяты за основу для расчетов  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  образования  $\text{AlCl}_3$  в работе Фихте [178].

Кубашевский и Эванс [6] для теплоемкости твердого и жидкого  $\text{AlCl}_3$  приводят те же уравнения, а для газообразного  $\text{AlCl}_3$ , основываясь на данных Гросса, Кампбелла, Кента и Леви [168] и Вилла [188], дают уравнение

$$C_p(\text{г}) = 19,8 - 2,64T^2 (\pm 4\%, 298 - 1800^\circ \text{К}).$$

Для низкотемпературных теплоемкостей Келли [75] приводит данные, представленные в табл. 61.

Таблица 61

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $AlCl_3$ , ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ,  
ПО КЕЛЛИ [75], кал/град·моль

| Вещество                | Температура, °К |      |      |       |       |       |        |
|-------------------------|-----------------|------|------|-------|-------|-------|--------|
|                         | 10              | 25   | 50   | 100   | 150   | 200   | 298,15 |
| $AlCl_3$ (тв) . . . . . | (0,09)          | 1,09 | 4,27 | 11,50 | 16,37 | 19,34 | 22,48  |
| $AlCl_3$ (г) . . . . .  | —               | —    | —    | —     | —     | —     | 17,22  |
| $AlCl$ (г) . . . . .    | —               | —    | —    | —     | —     | —     | 8,26   |

Таблица 62

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ  $AlCl_3$ ,

| t, °C | $L_{пл}$<br>кал/моль | Метод                                    | Автор                      | Год  | Литературный источник |
|-------|----------------------|------------------------------------------|----------------------------|------|-----------------------|
| —     | 8500                 | Калориметрический                        | Фишер                      | 1931 | [189]                 |
| —     | 8900                 | По разности между $L_{возг}$ и $L_{исп}$ | Смит, Мейеринг, Каммерманс | 1932 | [190]                 |
| 192   | 8490                 | —                                        | Брицке, Капустинский и др. | 1949 | [156]                 |
| 192   | 8450                 | —                                        | Россини и др.              | 1952 | [55]                  |
| 193   | 8500+300             | —                                        | Кубашевский, Эванс         | 1958 | [6]                   |
| 192,5 | 8480                 | —                                        | Келли                      | 1936 | [104]                 |
|       | 8500                 | —                                        | Глушко                     | 1962 | [76]                  |

Рекомендуется  $L_{пл} = 8500 + 300$  кал/моль.

Таблица 63

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ  $AlCl_3$ ,

| $L_{исп}$<br>кал/моль | Метод                                                          | Автор                                | Год          | Литературный источник |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|-----------------------|
| 9510                  | Вычислено из давления насыщенного пара расплавленного вещества | Смит, Мейеринг, Каммерманс           | 1932         | [190]                 |
| 9600<br>9700±300      | —<br>—                                                         | Фишер и Ральфс<br>Кубашевский, Эванс | 1932<br>1958 | [191]<br>[6]          |

Таблица 64

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ  $AlCl_3$ ,

| t, °C                  | $L_{возг}$<br>кал/моль | Метод                                  | Автор                      | Год  | Литературный источник |
|------------------------|------------------------|----------------------------------------|----------------------------|------|-----------------------|
|                        | 26380                  | Вычислено из давления насыщенного пара | Майер                      | 1925 | [184]                 |
|                        | 27000                  | То же                                  | Фишер, Ральфс              | 1932 | [191]                 |
|                        | 27410                  | » »                                    | Смит, Мейеринг, Каммерманс | 1932 | [190]                 |
| 100                    | 27500                  | » »                                    | Майер                      | 1925 | [184]                 |
| Рекомендуемые значения |                        |                                        |                            |      |                       |
| 180,1                  | 26700                  | }                                      | Россини и др.              | 1952 | [55]                  |
| 192                    | 26500                  |                                        |                            |      |                       |
| 180                    | 26700±800              |                                        |                            |      |                       |
| 25                     | 28800±800              |                                        |                            | 1958 | [6]                   |

Энтальпия  $AlCl_3$ . Келли [79] дает уравнения зависимости энтальпии  $AlCl_3$  от температуры:

$$AlCl_3 \text{ (тв)}: H_T - H_{298,15} = 13,25 + 14,00 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,195 (0,1\%; 298 - 465,6^\circ K),$$

$$AlCl_3 \text{ (ж)}: H_T - H_{298,15} = 31,20T - 2,018 (0,1\%; 465,6 - 500^\circ K).$$

Ниже даны значения энтальпии  $AlCl_3$  в зависимости от температуры [79]:

|                              |      |      |            |           |       |
|------------------------------|------|------|------------|-----------|-------|
| T, °K . . . . .              | 400  | 450  | 465,5 (тв) | 465,6 (ж) | 500   |
| $H_T - H_{298}$ , кал/моль . | 2340 | 3610 | 4010       | 12510     | 13580 |

Энтальпия  $AlCl_3$ , по Глушко [76], приведена в табл. 65 и 66.

Таблица 65

ЭНТАЛЬПИЯ  $AlCl_3$  (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

| T, °K           | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | T, °K  | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|-----------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|
| Кристаллический |                             | Жидкий |                             |
| 293,15          | 3892                        | 500    | 17582                       |
| 298,15          | 4000                        | 600    | 20702                       |
| 400             | 6345                        | 700    | 23822                       |
| 465,6           | 8009                        | 800    | 26942                       |
|                 |                             | 900    | 30062                       |
|                 |                             | 1000   | 33182                       |
| Жидкий          |                             |        |                             |
| 465,6           | 16509                       |        |                             |

Таблица 66

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlCl}_3$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 293,15              | 3891                        | 1200                | 21180                       | 3500                | 66707                       |
| 298,15              | 3977                        | 1400                | 25116                       | 4000                | 76632                       |
| 400                 | 5782                        | 1600                | 29059                       | 4500                | 86562                       |
| 500                 | 7629                        | 1800                | 33014                       | 5000                | 96485                       |
| 600                 | 9518                        | 2000                | 36972                       | 5500                | 106414                      |
| 800                 | 13364                       | 2500                | 46873                       | 6000                | 116346                      |
| 1000                | 17259                       | 3000                | 56787                       |                     |                             |

Энтропия  $\text{AlCl}_3$ . Поскольку систематические измерения теплоемкости  $\text{AlCl}_3$  при низких температурах не проводились, а имеющиеся данные совершенно недостаточны, то все величины для энтропии  $\text{AlCl}_3$  являются приближенными (табл. 67).

Таблица 67

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlCl}_3$  (тв)

| $S_{298}^0$<br>кал/(моль·град) | Метод                            | Автор       | Литературный источник |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------|
| 26,58±0,15                     | По 3-му закону                   | Келли       | [79]                  |
| 26,3±2,5                       | —                                | Кубашевский | [6]                   |
| 27,46 (г)                      | Из $\Delta S$ реакции            | Фихте       | [178]                 |
| 26,0±1,5                       | Сравнение с другими галогенидами | Глушко      | [76]                  |
| 40                             | Неопубликованные данные Брюера   | Россини     | [55]                  |

Значения энтропии кристаллического, жидкого и газообразного  $\text{AlCl}_3$  приведены в табл. 68 и 69.

Таблица 68

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlCl}_3$  (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$    | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| <i>Кристаллический</i> |                          | <i>Жидкий</i>       |                          |
| 293,15                 | 25,636                   | 500                 | 57,074                   |
| 298,15                 | 26,000                   | 600                 | 62,762                   |
| 400                    | 32,745                   | 700                 | 67,572                   |
| 465,5                  | 36,594                   | 800                 | 71,738                   |
|                        |                          | 900                 | 75,413                   |
|                        |                          | 1000                | 78,700                   |
| 465,6                  | 54,850                   |                     |                          |

Таблица 69

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlCl}_3$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 75,273                   | 1200                | 101,774                  | 3500                | 122,948                  |
| 298,15              | 75,564                   | 1400                | 104,810                  | 4000                | 125,599                  |
| 400                 | 80,766                   | 1600                | 107,442                  | 4500                | 127,938                  |
| 500                 | 84,884                   | 1800                | 109,771                  | 5000                | 130,029                  |
| 600                 | 88,326                   | 2000                | 111,856                  | 5500                | 131,922                  |
| 800                 | 93,856                   | 2500                | 116,274                  | 6000                | 133,649                  |
| 1000                | 98,202                   | 3000                | 119,890                  |                     |                          |

Функция  $\Phi'$   $\text{AlCl}_3$ . Значения функции  $\Phi'$  кристаллического и жидкого  $\text{AlCl}_3$  приведены в табл. 70.

Таблица 70

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlCl}_3$  (кристаллического и жидкого) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$    | $\Phi'$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль·град |
|------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| <i>Кристаллический</i> |                          | <i>Жидкий</i>       |                          |
| 293,15                 | 12,360                   | 500                 | 21,910                   |
| 298,15                 | 12,584                   | 600                 | 28,259                   |
| 400                    | 16,882                   | 700                 | 33,541                   |
| 465,6                  | 19,393                   | 800                 | 38,060                   |
|                        |                          | 900                 | 42,011                   |
| 465,6                  | 19,393                   | 1000                | 45,518                   |

Значения функции  $\Phi'$   $\text{AlCl}_3$  (г) приведены в табл. 71.

Таблица 71

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlCl}_3$  (г) [76]

| T, °K  | $\Phi'$<br>кал/моль·град | T, °K | $\Phi'$<br>кал/моль·град | T, °K | $\Phi'$<br>кал/моль·град |
|--------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|
| 293,15 | 62,000                   | 1200  | 84,124                   | 3500  | 103,889                  |
| 298,15 | 62,226                   | 1400  | 86,870                   | 4000  | 106,441                  |
| 400    | 66,310                   | 1600  | 89,280                   | 4500  | 108,702                  |
| 500    | 69,626                   | 1800  | 91,430                   | 5000  | 110,732                  |
| 600    | 72,463                   | 2000  | 93,370                   | 5500  | 112,574                  |
| 800    | 77,151                   | 2500  | 97,525                   | 6000  | 114,258                  |
| 1000   | 80,943                   | 3000  | 100,961                  |       |                          |

Теплота образования  $\text{AlCl}_3$ . Теплота образования  $\text{AlCl}_3$  определялась многими авторами главным образом путем калориметрического изучения теплот растворения алюминия в соляной кислоте и теплот растворения  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в серной кислоте. Более ранние данные принадлежат Томсену [131]. Бертелло [132], Ричардсу, Роу и Барджерс [192], Клемму и Танке [193], Роту и Бюхнеру [194], Сабатье [195], Бо [196], Плотникову и Якубсону [197], Фишеру и Геверу [198]. На основании данных этих и других исследователей [199, 150, 200, 201, 202] в справочнике Россини [55] рекомендуется  $\Delta H_{298} = -166\,200$  кал/моль. Симонсен [203] определил теплоту образования  $\text{AlCl}_3$  прямым сжиганием и получил  $\Delta H_{298} = -167\,500 \pm 400$ . Кулин [204, 205] измерил теплоты растворения Al и  $\text{AlCl}_3$  в соляной кислоте и получил  $\Delta H_{298} = -168\,570 \pm 200$  кал/моль, которое следует считать наиболее точным. В табл. 72 приведены значения теплоты образования  $\text{AlCl}_3$ , полученные некоторыми авторами, а также величины, рекомендуемые в различных справочниках.

Таблица 72

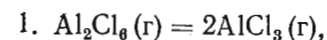
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ, кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$                 | Метод                                     | Год  | Автор         | Литературный источник |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|------|---------------|-----------------------|
| Теплота образования $\text{AlCl}_3$ |                                           |      |               |                       |
| 170500                              | —                                         | 1931 | Клемм и Танке | [193]                 |
| 167000                              | —                                         |      | Клемм и Якоби | [206]                 |
| 167900                              | Растворение                               | 1934 | Рот и Бюхнер  | [194]                 |
| 167500 ± 400                        | Сжигание $\text{Al} + \text{Cl}_2$        | 1951 | Симонсен      | [203]                 |
| 168570 ± 200                        | Растворение $\text{Al}$ и $\text{AlCl}_3$ | 1956 | Кулин         | [204, 205]            |

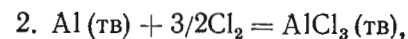
Продолжение табл. 72

| $-\Delta H_{298}^0$                                                                                 | Метод    | Год  | Автор                | Литературный источник |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------|----------------------|-----------------------|
| Рекомендуемые величины                                                                              |          |      |                      |                       |
| 166800                                                                                              |          | 1949 | Брицке, Капустинский | [156]                 |
| 166200                                                                                              |          | 1952 | Россини              | [55]                  |
| 166800 ± 800                                                                                        |          | 1958 | Кубашевский, Эванс   | [6]                   |
| 166800                                                                                              |          | 1953 | Фихте                | [178]                 |
| 168588                                                                                              |          | 1962 | Глушко               | [76]                  |
| Теплота образования $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ (г)                                                    |          |      |                      |                       |
| 306100                                                                                              |          | 1949 | Брицке, Капустинский | [156]                 |
| 303600                                                                                              |          | 1952 | Россини              | [55]                  |
| 304600                                                                                              |          | 1958 | Кубашевский, Эванс   | [6]                   |
| Теплота образования $\text{AlCl}_3$ (г)<br>(с учетом теплоты диссоциации $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) |          |      |                      |                       |
| 142185 ± 150                                                                                        | При 0° K | 1962 | Глушко               | [76]                  |

Для зависимости теплоты образования хлористого алюминия от температуры Фихте [178] дает следующие уравнения:

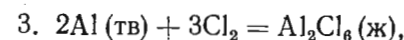


$$\Delta H^0 = 29000.$$

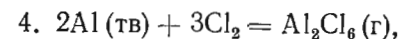


$$\Delta H_T^0 = -166680 - 3,97T + 11,97 \cdot 10^{-3}T^2;$$

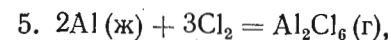
$$\Delta H_{298}^0 = -166800.$$



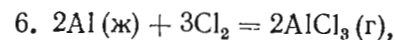
$$\Delta H_T^0 = -327045 + 27,96T - 4,06 \cdot 10^{-3}T^2.$$



$$\Delta H_T^0 = -304260 - 0,44T - 4,06 \cdot 10^{-3}T^2.$$

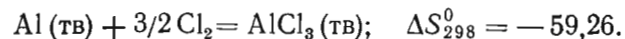


$$\Delta H_T^0 = -308060 - 4,84T - 0,84 \cdot 10^{-3}T^2.$$



$$\Delta H_T^0 = -279060 - 4,84T - 0,84 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтродия образования  $\text{AlCl}_3$ . Из данных для э. д. с. гальванических элементов, обработанных Фихте [178], следует:

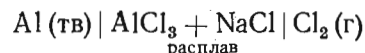


Значения  $\Delta S_T^0$  при других температурах могут быть рассчитаны по формуле

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta Z_T^0}{T}.$$

с использованием функций  $\Delta H_T^0 = f(T)$  и  $\Delta Z_T^0 = f(T)$ .

Изобарный потенциал образования  $\text{AlCl}_3$ . Тредвелл и Терезеби [124] измерили электродвижущие силы гальванического элемента при 350—500° К

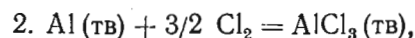
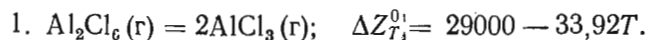


Авторы измерили также давление пара  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  над расплавами и смогли вычислить  $E^\circ$  для реакции  $2\text{Al (тв)} + 3\text{Cl}_2 = \text{Al}_2\text{Cl}_6 (\text{г})$ .

Фишер и Гевер изучили равновесие  $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 6\text{HCl (г)} = 2\text{AlCl}_3 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O (г)}$  при 1000—1200° С.

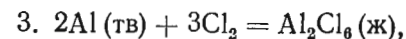
Используя данные Тредвелла и Терезеби и Фишера и Гевера, теплоемкости, рекомендуемые Келли, и теплоту образования  $\text{AlCl}_3 (\text{ж})$  ( $\Delta H_{298} = -166\,800$  кал/моль), Фихте [178] составил уравнения для реакции образования  $\text{AlCl}_3$  с учетом различных агрегатных состояний  $\text{Al}$  и  $\text{AlCl}_3$ . Данные обеих использованных работ вполне удовлетворительно согласуются, средние значения коэффициента при  $T$  в нижеприводимом уравнении 2 при использовании всех данных Тредвелла и Терезеби и данных Фишера и Гевера (при большом различии в температурных интервалах исходных данных) получаются равными 41,35; 40,83 и 39,81 соответственно. Так как постоянство коэффициента лучше соблюдается для результатов Фишера и Гевера, то принята последняя величина.

Из данных измерений э. д. с. гальванических элементов Фихте [8] вывел уравнения для изобарного потенциала образования  $\text{AlCl}_3$ :

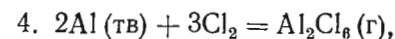


$$\Delta Z_T^0 = -166680 + 9,14T \lg T - 11,97 \cdot 10^{-3}T^2 + 39,81T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -149140 \text{ кал/моль}.$$



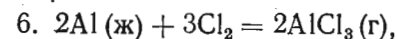
$$\Delta Z_T^0 = -327045 - 64,39T \lg T + 4,06 \cdot 10^{-3}T^2 + 273,64T.$$



$$\Delta Z_T^0 = -304260 + 1,01T \lg T + 4,06 \cdot 10^{-3}T^2 + 43,61T.$$

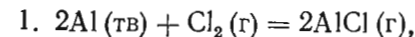


$$\Delta Z_T^0 = -308060 + 11,14T \lg T + 0,84 \cdot 10^{-3}T^2 + 25,61T.$$

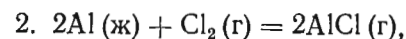


$$\Delta Z_T^0 = -279060 + 11,14T \lg T + 0,84 \cdot 10^{-3}T^2 - 8,31T.$$

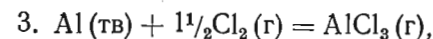
Изобарный потенциал образования  $\text{AlCl}_3$ , по [6]:



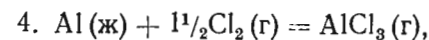
$$\Delta Z_T^0 = -21360 + 11,75T \lg T - 76,57T \quad (298 - 933^\circ \text{ К}).$$



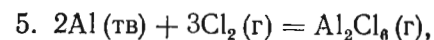
$$\Delta Z_T^0 = -25860 + 11,8T \lg T - 71,9 \quad (933 - 2000^\circ \text{ К}).$$



$$\Delta Z_T^0 = -138160 + 2,48T \lg T + 4,75T \quad (453 - 933^\circ \text{ К}).$$



$$\Delta Z_T^0 = -140400 + 2,50T \lg T + 7,05T \quad (> 933^\circ \text{ К}).$$



$$\Delta Z_T^0 = -304440 + 4,95T \lg T + 4,23T \quad (453 - 933^\circ \text{ К}).$$

Однофтористый алюминий  $\text{AlF (г)}$  ( $M = 45,9799$ )

Уравнения теплоемкости для  $\text{AlF (г)}$  получены Уиттом с сотр. [207]:

$$C_p = 8,84 - 0,1245 \cdot 10^6 T^{-2}$$

и Келли [79] со ссылкой на опытные данные Герцберга [208] (молекулярные данные), Лашенко [209] и О'Брайена и Келли [210]:

$$C_p = 8,53 + 0,24 \cdot 10^{-3}T - 0,88 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Уравнение зависимости энтальпии  $\text{AlF}$  (г) от температуры дается Келли [79]:

$$H_T - H_{298} = 8,53T + 0,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,88 \cdot 10^5T^{-1} - 2849 (0,3\%; \quad 298 - 2000^\circ \text{K}).$$

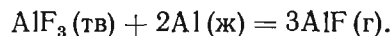
Стандартная теплота образования  $\text{AlF}$  (г) из элементов по данным Уитта с сотр. [207] составляет:

$$\Delta H_{298}^0 = -60970 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta H_0^0 = -61000 \pm 1500 \text{ кал/моль}.$$

Последняя величина рекомендована Глушко с сотр. [76].

Газообразный  $\text{AlF}$ , по сообщению Портера [211], является основным газообразным компонентом реакции



Равновесное давление этой реакции измерено при  $830-932^\circ \text{K}$  Уиттом и Бэрроу [207] торзионным методом эффузии. Ими найдена теплота реакции в этом интервале, равная  $-175\,080 \text{ кал}$ .

Равновесие этой реакции изучали также Гросс с сотр. [168], Баймаков [212] и Семенович [213].

Энтальпия  $\text{AlF}$  (г). Энтальпия  $\text{AlF}$  приведена в табл. 73.

Таблица 73

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlF}$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 293,15              | 2087                        | 1200                | 9833                        | 3500                | 30898                       |
| 298,15              | 2125                        | 1400                | 11623                       | 4000                | 35616                       |
| 400                 | 2924                        | 1600                | 13422                       | 4500                | 40406                       |
| 500                 | 3742                        | 1800                | 15232                       | 5000                | 45285                       |
| 600                 | 4582                        | 2000                | 17048                       | 5500                | 50270                       |
| 800                 | 6304                        | 2500                | 21618                       | 6000                | 55386                       |
| 1000                | 8058                        | 3000                | 26232                       |                     |                             |

Энтропия  $\text{AlF}$  (г). В табл. 74 приведены значения энтропии  $\text{AlF}$  (г).

Таблица 74

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlF}$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 51,270                   | 1200                | 63,106                   | 3500                | 72,867                   |
| 298,15              | 51,399                   | 1400                | 64,485                   | 4000                | 74,128                   |
| 400                 | 53,701                   | 1600                | 65,686                   | 4500                | 75,256                   |
| 500                 | 55,524                   | 1800                | 66,751                   | 5000                | 76,283                   |
| 600                 | 57,056                   | 2000                | 67,708                   | 5500                | 77,234                   |
| 800                 | 59,531                   | 2500                | 69,748                   | 6000                | 78,124                   |
| 1000                | 61,488                   | 3000                | 71,430                   |                     |                          |

Функция  $\Phi'$   $\text{AlF}$  (г). В табл. 75 приведены значения  $\Phi'$  для  $\text{AlF}$ .

Таблица 75

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlF}$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль·град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 44,151                   | 800                 | 51,651                   | 1800                | 58,289                   | 4000                | 65,224                   |
| 298,15              | 44,271                   | 1000                | 53,430                   | 2000                | 59,184                   | 4500                | 66,277                   |
| 400                 | 46,391                   | 1200                | 54,912                   | 2500                | 61,101                   | 5000                | 67,226                   |
| 500                 | 48,041                   | 1400                | 56,183                   | 3000                | 62,686                   | 5500                | 68,094                   |
| 600                 | 49,419                   | 1600                | 57,297                   | 3500                | 64,039                   | 6000                | 68,893                   |

### Двухфтористый алюминий $\text{AlF}_2$ ( $M = 64,9783$ )

Энтальпия  $\text{AlF}_2$  (г). Значения энтальпии  $\text{AlF}_2$  приведены в табл. 76.

Таблица 76

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlF}_2$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 293,15              | 2720                        | 800                 | 9016                        | 1800                | 22606                       | 4000                | 53060                       |
| 298,15              | 2775                        | 1000                | 11686                       | 2000                | 25362                       | 4500                | 59999                       |
| 400                 | 3938                        | 1200                | 14390                       | 2500                | 32270                       | 5000                | 66950                       |
| 500                 | 5151                        | 1400                | 17118                       | 3000                | 39192                       | 5500                | 73904                       |
| 600                 | 6410                        | 1600                | 19858                       | 3500                | 46127                       | 6000                | 80850                       |

Энтропия  $\text{AlF}_2$  (г). В табл. 77 приведены значения энтропии  $\text{AlF}_2$  (г).

Функция  $\Phi'$   $\text{AlF}_2$  (г). Величины функции  $\Phi'$   $\text{AlF}_2$  (г) в зависимости от температуры приведены в табл. 78.

Таблица 77  
ЭНТРОПИЯ  $\text{AlF}_2$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль-град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль-град | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0$<br>кал/моль-град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 63,272                   | 1200                | 80,993                   | 3500                | 95,739                   |
| 298,15              | 63,457                   | 1400                | 83,095                   | 4000                | 97,591                   |
| 400                 | 66,805                   | 1600                | 84,924                   | 4500                | 99,226                   |
| 500                 | 69,509                   | 1800                | 86,543                   | 5000                | 100,690                  |
| 600                 | 71,805                   | 2000                | 87,994                   | 5500                | 102,015                  |
| 800                 | 75,550                   | 2500                | 91,077                   | 6000                | 103,224                  |
| 1000                | 78,528                   | 3000                | 93,601                   |                     |                          |

Таблица 78  
ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlF}_2$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль-град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль-град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'$<br>кал/моль-град |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 293,15              | 53,992                   | 1200                | 69,001                   | 3500                | 82,560                   |
| 298,15              | 54,150                   | 1400                | 70,868                   | 4000                | 84,326                   |
| 400                 | 56,961                   | 1600                | 72,513                   | 4500                | 85,893                   |
| 500                 | 59,208                   | 1800                | 73,984                   | 5000                | 87,300                   |
| 600                 | 61,121                   | 2000                | 75,313                   | 5500                | 88,578                   |
| 800                 | 64,280                   | 2500                | 78,169                   | 6000                | 89,749                   |
| 1000                | 66,842                   | 3000                | 80,537                   |                     |                          |

### Фтористый алюминий $\text{AlF}_3$ ( $M = 83,9767$ )

Кристаллическая структура  $\text{AlF}_3$ . Трехфтористый алюминий при низких температурах имеет ромбоэдрическую слоистую структуру; при  $727^\circ\text{K}$  происходит полиморфное превращение  $\text{AlF}_3$  с небольшим тепловым эффектом [210]. Решетка типа  $\text{DO}_{14}$  ( $\text{ReO}_3$ ).

По [172], симметрия  $D_8^7$ , постоянные решетки:  $a = 5,03 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 58^\circ 5'$ ; по [90], симметрия  $D_3^7$ , постоянные решетки:  $a = 5,029 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58^\circ 3'$ .

Плотность  $\text{AlF}_3$ . По данным ряда авторов [214—216], до 1930 г. плотность  $\text{AlF}_3$  колеблется в пределах  $2,882\text{—}3,22 \text{ г/см}^3$ . У Славинского [4] приводится значение плотности  $3,07 \text{ г/см}^3$ .

Температура плавления. Данные для температуры плавления  $\text{AlF}_3$ , относящиеся к 1913 г. [217, 218], колеблются в пределах  $1000\text{—}1040^\circ\text{C}$ . Достоверные данные по температуре плавления  $\text{AlF}_3$  в литературе отсутствуют.

Брюер и др. [183] и Стэлл [179] указывают, что температура плавления  $\text{AlF}_3$  лежит выше  $1545^\circ\text{K}$ . Глушко и др. [76] из сопоставления соответствующих величин для галогенидов ряда металлов принимают значения температуры плавления  $1600 \pm 100^\circ\text{K}$ .

Давление насыщенного пара  $\text{AlF}_3$ . Масс-спектрометрические исследования, показали, что пар  $\text{AlF}_3$  состоит в основном из молекул  $\text{AlF}_3$  (менее 2% димеризованных молекул  $\text{Al}_2\text{F}_6$ ) [219].

Давление пара  $\text{AlF}_3$  измеряли: Ольбрих [220] при  $1371\text{—}1567^\circ\text{K}$  и Нарышкин [221] при  $1108\text{—}1273^\circ\text{K}$  методом струи. Этот метод может давать значительные отклонения давления насыщенного пара от равновесного вследствие экстраполяции скорости движения газа к нулевой скорости. По мнению Евсеева и др. [222], наклон прямой  $\lg P\text{—}1/T$ , построенный по данным [221], явно неправилен в связи с тем, что прямая построена только по трем точкам.

Руфф и Ле Буше [228] измеряли давление пара при  $1367\text{—}1524^\circ\text{K}$  методом пружинных весов, однако эта работа экспериментально выполнена недостаточно точно. Гросс, Кампбелл, Кент и Леви [168] при  $1193^\circ\text{K}$  и Уитт и Бэрроу [207] при  $955\text{—}1063^\circ\text{K}$  измеряли торзионно-эффузионным методом, Евсеев, Пожарская, Несмеянов и Герасимов [222] при  $980\text{—}1123^\circ\text{K}$  — методом эффузии. В общем все данные, кроме величин Гросса и др., хорошо согласуются между собой и представлены в табл. 79.

Таблица 79  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{AlF}_3$

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст.     | Автор          | Литературный источник |
|---------------------|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| 707                 | 980                 | $1,29 \cdot 10^{-3}$  | Евсеев и др.   | [222]                 |
| 727                 | 1000                | $3,10 \cdot 10^{-3}$  |                |                       |
| 742                 | 1015                | $5,78 \cdot 10^{-3}$  |                |                       |
| 758                 | 1031                | $8,745 \cdot 10^{-3}$ |                |                       |
| 767                 | 1040                | $1,43 \cdot 10^{-2}$  |                |                       |
| 780                 | 1053                | $2,125 \cdot 10^{-2}$ |                |                       |
| 791                 | 1064                | $2,907 \cdot 10^{-2}$ |                |                       |
| 800                 | 1073                | $4,405 \cdot 10^{-2}$ |                |                       |
| 815                 | 1088                | $7,283 \cdot 10^{-2}$ |                |                       |
| 820                 | 1093                | $8,41 \cdot 10^{-2}$  |                |                       |
| 830                 | 1103                | $1,16 \cdot 10^{-1}$  | Нарышкин       | [221]                 |
| 835                 | 1108                | $0,93 \cdot 10^{-1}$  |                |                       |
| 850                 | 1123                | $2,102 \cdot 10^{-1}$ | Евсеев и др.   | [222]                 |
| 915                 | 1188                | 1,366                 | Нарышкин       | [221]                 |
| 1000                | 1273                | 3,066                 |                |                       |
| 1094                | 1367                | 31                    | Руфф и Ле Буше | [223]                 |
| 1098                | 1371                | 16,4                  | Ольбрих        | [220]                 |
| 1118                | 1391                | 49,5                  | Руфф и Ле Буше | [223]                 |
| 1123                | 1396                | 33,4                  | Ольбрих        | [220]                 |
| 1136                | 1409                | 81                    | Руфф и Буше    | [223]                 |
| 1144                | 1417                | 115                   |                |                       |

Продолжение табл. 79

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст. | Автор            | Литературный<br>источник |
|---------------------|---------------------|-------------------|------------------|--------------------------|
| 1144                | 1417                | 60,3              | Ольбрих          | [220]                    |
| 1174                | 1447                | 160               | Руфф и Лё Буше   | [223]                    |
| 1181                | 1454                | 130,7             | Ольбрих          | [220]                    |
| 1187                | 1460                | 200               | } Руфф и Ле Буше | [223]                    |
| 1199                | 1472                | 298               |                  |                          |
| 1218                | 1491                | 254,7             | Ольбрих          | [220]                    |
| 1219                | 1492                | 416,5             | Руфф и Ле Буше   | [223]                    |
| 1246                | 1519                | 365,6             | Ольбрих          | [220]                    |
| 1251                | 1524                | 614               | Руфф и Ле Буше   | [223]                    |
| 1275                | 1548                | 533,9             | } Ольбрих        | [220]                    |
| 1283                | 1556                | 657,3             |                  |                          |
| 1291                | 1564                | 760               | Руфф             | [224]                    |
| 1294                | 1567                | 767               | Ольбрих          | [220]                    |

Уравнение зависимости давления насыщенного пара  $\text{AlF}_3$  от температуры для своих данных дали Уитт и Бэрроу [207]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{15122}{T} + 12,714$$

и Евсеев с сотр. [222]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{16967}{T} + 14,44.$$

Кубашевский и Эванс [6], основываясь на оценке Брюера [225], рекомендуют следующее уравнение:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{21670}{T} - 7,55 \lg T + 40,93 (298^\circ \text{K} - T_{\text{возг}}).$$

Таблица 80

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ  $\text{AlF}_3$ ,  
ПО ДАННЫМ СТЭЛЛА [179]

| $P$<br>мм рт. ст. | $t, ^\circ\text{C}$ | $P$<br>мм рт. ст. | $t, ^\circ\text{C}$ |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 1                 | 1238                | 60                | 1398                |
| 5                 | 1298                | 100               | 1422                |
| 10                | 1324                | 200               | 1457                |
| 20                | 1350                | 400               | 1496                |
| 40                | 1378                | 760               | 1537                |

Однако это уравнение нельзя считать точным, так как оно не учитывает новых данных [168, 222].

Температура кипения  $\text{AlF}_3$ . Значения температуры кипения  $\text{AlF}_3$  по данным Стэлла приведены в табл. 80.

Теплоемкость  $\text{AlF}_3$ . При низких температурах (54—296° K) теплоемкость  $\text{AlF}_3$  чистотой 99,85% измерил Кинг [226].

Выполненные ранее Стрелковым и Кострюковым [76] измерения теплоемкости  $\text{AlF}_3$  в интервале 13—303° K проведены на загрязненном образце и потому дают более низкие значения.

Ниже даны значения теплоемкостей  $\text{AlF}_3$  при низких температурах, рекомендуемые Келли [75] на основании данных [226].

|                                        |        |        |      |      |       |       |        |
|----------------------------------------|--------|--------|------|------|-------|-------|--------|
| $T, ^\circ\text{K}$                    | 10     | 25     | 50   | 100  | 150   | 200   | 298,15 |
| $C_p, \text{кал/град}\cdot\text{моль}$ | (0,01) | (0,21) | 1,49 | 5,96 | 10,24 | 13,60 | 17,95  |

Теплоемкость  $\text{AlF}_3$  при обычных температурах измерил Бо[187] в интервале 15—53° C:  $\bar{C}_p = 19,26 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ .

Высокотемпературные теплоемкости (энтальпии)  $\text{AlF}_3$  измеряли Ляшенко [209] (440—1060° K), Воскресенская и др. (709—1430° K). О'Брайен и Келли [210] (401—1401° K). Последняя работа, по-видимому, проведена с большей точностью. Данные этих авторов представлены в табл. 81.

По данным [76] теплоемкость кристаллического и жидкого  $\text{AlF}_3$  приведена в табл. 82.

Таблица 81  
ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{AlF}_3$  ПРИ ВЫСОКИХ  
ТЕМПЕРАТУРАХ [210]

| Интервал<br>температуры<br>$^\circ\text{C}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | Удельное<br>наблюдаемое<br>$C_p$<br>кал/г-град | $C_p$<br>кал/моль-град |
|---------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|------------------------|
| 17,5—164,0                                  | 90,7                | 0,2322                                         | 38,98                  |
| 17,5—174,3                                  | 95,2                | 0,2332                                         | 38,94                  |
| 18,1—320,0                                  | 169,0               | 0,2447                                         | 41,10                  |
| 19,1—485,2                                  | 252,1               | 0,2631                                         | 44,20                  |
| 19,7—625,2                                  | 322,4               | 0,2665                                         | 44,76                  |
| 20,7—789,0                                  | 404,8               | 0,2728                                         | 44,82                  |
| 20,0—790,0                                  | 405,0               | 0,2746                                         | 46,2                   |
| 21,7—103,2                                  | 526,8               | 0,2650                                         | 44,52                  |

Таблица 82

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{AlF}_3$  (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$    | $C_p$<br>кал/моль-град | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль-град | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль-град |
|------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| <b>Кристаллический</b> |                        |                     |                        |                     |                        |
| 293,15                 | 17,81                  | 900                 | 23,63                  | 1600                | 32,00                  |
| 298,15                 | 17,95                  | 1000                | 23,93                  | 1700                | 32,00                  |
| 400                    | 20,22                  | 1100                | 24,23                  | 1800                | 32,00                  |
| 500                    | 21,83                  | 1200                | 24,53                  | 1900                | 32,00                  |
| 600                    | 23,21                  | 1300                | 24,83                  | 2000                | 32,00                  |
| 700                    | 24,47                  | 1400                | 25,13                  | 2100                | 32,00                  |
| 727                    | 24,88                  | 1500                | 25,43                  | 2200                | 32,00                  |
|                        |                        | 1600                | 25,73                  | 2300                | 32,00                  |
| <b>Жидкий</b>          |                        |                     |                        |                     |                        |
| 727                    | 23,11                  |                     |                        |                     |                        |
| 800                    | 23,33                  |                     |                        |                     |                        |

Данные [218] охватываются уравнениями Келли [75]:

$$\text{AlF}_3(\alpha): C_p = 17,57 + 10,96 \cdot 10^{-3}T - 2,30 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298 - 727^\circ \text{K});$$

$$\text{AlF}_3(\beta): C_p = 20,93 + 3,00 \cdot 10^{-3}T \quad (727 - 1600^\circ \text{K});$$

$$\text{AlF}_3(\text{ж}): C_p = 32,0 \quad (1600 - 2300^\circ \text{K}).$$

Теплоемкость  $\text{AlF}_3(\text{г})$  рассчитана из молекулярных данных Уиттом и Бэрроу [207]:

$$C_p = 18,93_4 + 6,47_6 \cdot 10^{-4}T - 0,322_4 \cdot 10^6 T^{-2} \quad (298 - 1400^\circ \text{K}).$$

Келли [44] для  $\text{Al}_2\text{F}_6(\text{г})$  со ссылкой на [187, 209] приводит уравнение

$$C_p = 31,28 + 22,56 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота превращения  $\text{AlF}_3$ :  $\text{AlF}_3(\alpha) \rightleftharpoons \text{AlF}_3(\beta)$ , по данным О'Брайена и Келли [210], при  $727^\circ \text{K}$  составляет  $L_{727}^0 = 150 \text{ кал/моль}$ .

Теплота плавления  $\text{AlF}_3$ . Те же авторы [210] нашли для теплоты плавления  $\text{AlF}_3$  при  $1600^\circ \text{K}$   $L_{1600}^0 = 16000 \text{ кал/моль}$ .

Теплота возгонки  $\text{AlF}_3$ . Данные различных авторов по теплоте возгонки  $\text{AlF}_3$  представлены в табл. 83.

Таблица 83

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ  $\text{AlF}_3$ , кал/моль

| $L_{\text{возг}}$        | $T, ^\circ\text{K}$ | Метод                                                 | Автор          | Литературный источник |
|--------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|
| 78000                    | 1533                | Из давлений пара                                      | Руфф и Ле Буше | [223]                 |
| 69200<br>$73060 \pm 410$ | 955—1063<br>298     | » » »<br>Из давлений пара и теплоемкостей             | Уитт и Бэрроу  | [206]                 |
| 81000                    | 0                   | Из давлений пара [222, 168] и приведенных потенциалов | Глушко и др.   | [76]                  |
| $71540 \pm 600$          | 0                   | Из давлений пара [207] и приведенных потенциалов      |                |                       |

Кубашевский и Эванс [6], Россини [55] и Глушко и др. [76] для теплоты возгонки рекомендуют величины соответственно:

$76000 \pm 5000$  (при  $1543^\circ \text{K}$ ),  $77000$  при  $(1530^\circ \text{K})$  и  $71000 \pm 1500 \text{ кал/моль}$  (при  $0^\circ \text{K}$ ).

Теплота диссоциации  $\text{AlF}_3$ . Портер и Целлер [219] из масс-спектрометрических данных нашли значение теплового эффекта реакции.

Таблица 84

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlF}_3$  (тв) [210, 75]  
кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_{298}^0$ |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 400                 | 1950                | 727 (β)             | 9510                | 1100                | 18340               |
| 500                 | 4070                | 800                 | 11200               | 1200                | 20780               |
| 600                 | 6310                | 900                 | 13550               | 1300                | 23250               |
| 700                 | 8680                | 1000                | 15930               | 1400                | 25740               |
| 727 (α)             | 9360                |                     |                     |                     |                     |

$\text{Al}_2\text{F}_6(\text{г}) = 2\text{AlF}_3(\text{г})$ ,  
равное при  $1000^\circ \text{K}$   $\Delta H^\circ = 48000 \pm 4000 \text{ кал/моль}$   
 $\text{Al}_2\text{F}_2$ .

Энтальпия  $\text{AlF}_3$ . Энтальпию  $\text{Al}_2\text{F}_6$  (кр) измеряли Бо [187] и Лашенко [209], однако их данные не точны. Данные О'Брайена [210] и Келли [75] для энтальпии  $\text{AlF}_3$  (тв) в интервале  $400 - 1400^\circ \text{K}$  представлены в табл. 84.

Значения энтальпии  $\text{AlF}_3$  по [76] приведены в табл. 85 и 86.

Таблица 85

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlF}_3$  (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Кристаллический     |                             | Жидкий              |                             | 1500                | 31049                       |
| 293,15              | 2088                        | 727                 | 12287                       | 1600                | 33607                       |
| 298,15              | 2777                        | 800                 | 13983                       | 1700                | 52807                       |
| 400                 | 4729                        | 900                 | 16331                       | 1800                | 56007                       |
| 500                 | 6834                        | 1000                | 18709                       | 1900                | 59207                       |
| 600                 | 9088                        | 1100                | 21117                       | 2000                | 62407                       |
| 700                 | 11472                       | 1200                | 23555                       | 2100                | 65607                       |
| 727                 | 12137                       | 1300                | 26023                       | 2200                | 68807                       |
|                     |                             | 1400                | 28521                       | 2300                | 72007                       |

Таблица 86

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{AlF}_3$  (г) [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T^0 - H_0^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 293,15              | 3192                        | 1200                | 19526                       | 3500                | 64757                       |
| 298,15              | 3265                        | 1400                | 23400                       | 4000                | 74668                       |
| 400                 | 4837                        | 1600                | 27298                       | 4500                | 84578                       |
| 500                 | 6507                        | 1800                | 31214                       | 5000                | 94495                       |
| 600                 | 8260                        | 2000                | 35138                       | 5500                | 104412                      |
| 800                 | 11918                       | 2500                | 44988                       | 6000                | 114330                      |
| 1000                | 15691                       | 3000                | 54867                       |                     |                             |

Уравнения, соответствующие данным табл. 84 для  $\text{AlF}_3(\alpha)$

$$H_T - H_{298} = 17,27T + 5,48 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,30 \cdot 10^5 T^{-1} - 6408 (0,2\%; \quad 298 - 727^\circ \text{K}).$$

Для  $\text{AlF}_3$  (β)

$$H_T - H_{298} = 20,93T + 1,50 \cdot 10^{-3}T^2 - 6500 (0,1\%; 727-1400^\circ \text{K}).$$

Энтропия  $\text{AlF}_3$ . Кинг [226] из своих данных для низкотемпературной теплоемкости  $\text{AlF}_3$  получил  $S_{298}^0 = 15,89 \pm \pm 0,08$  кал/моль·град, причем на экстраполяцию приходится  $S_{51}^0 = 0,56$  кал/моль·град. Стрелков и Кострюков получили более низкое значение  $S_{298}^0 = 14,58$  кал/моль·град. Используя высокотемпературные теплоемкости [210]; Келли [79] составил таблицу изменения энтропии в интервале 400—1400° K (табл. 87).

Таблица 87

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ  $\text{AlF}_3$ , ПО КЕЛЛИ [79], кал/моль·град

| T, °K  | $S_T - S_{298}^0$ | T, °K  | $S_T - S_{298}^0$ | T, °K | $S_T - S_{298}^0$ |
|--------|-------------------|--------|-------------------|-------|-------------------|
| 400    | 5,61              | 727(β) | 19,22             | 1100  | 29,01             |
| 400    | 10,33             | 800    | 21,43             | 1200  | 31,13             |
| 600    | 14,41             | 900    | 24,20             | 1300  | 33,11             |
| 700    | 18,06             | 1000   | 26,71             | 1400  | 34,95             |
| 727(α) | 19,02             |        |                   |       |                   |

Значения энтропии  $\text{AlF}_3$ , по Глушко [76], приведены в табл. 88 и 89.

Таблица 88

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlF}_3$  (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

| T, °K                  | $S_T^0$<br>кал/моль·град | T, °K         | $S_T^0$<br>кал/моль·град | T, °K | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|-------|--------------------------|
| <i>Кристаллический</i> |                          | <i>Жидкий</i> |                          |       |                          |
| 293,15                 | 15,588                   | 727           | 35,111                   | 1500  | 52,592                   |
| 298,15                 | 15,890                   | 800           | 37,335                   | 1600  | 54,243                   |
| 400                    | 21,506                   | 900           | 40,100                   | 1600  | 64,243                   |
| 500                    | 26,197                   | 1000          | 42,606                   | 1700  | 66,183                   |
| 600                    | 30,301                   | 1100          | 44,904                   | 1800  | 68,012                   |
| 700                    | 33,975                   | 1200          | 47,022                   | 1900  | 69,742                   |
| 727                    | 34,907                   | 1300          | 48,997                   | 2000  | 71,383                   |
|                        |                          | 1400          | 50,848                   | 2100  | 72,945                   |
|                        |                          |               |                          | 2200  | 74,433                   |
|                        |                          |               |                          | 2300  | 73,856                   |

Таблица 89

ЭНТРОПИЯ  $\text{AlF}_3$  (г) [76]

| T, °K  | $S_T^0$<br>кал/моль·град | T, °K | $S_T^0$<br>кал/моль·град | T, °K | $S_T^0$<br>кал/моль·град |
|--------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|
| 293,15 | 65,204                   | 1200  | 89,852                   | 3500  | 110,860                  |
| 298,15 | 65,451                   | 1400  | 92,337                   | 4000  | 113,506                  |
| 400    | 69,976                   | 1600  | 95,439                   | 4500  | 115,840                  |
| 500    | 73,698                   | 1800  | 97,745                   | 5000  | 117,930                  |
| 600    | 76,892                   | 2000  | 99,813                   | 5500  | 119,821                  |
| 800    | 82,149                   | 2500  | 104,208                  | 6000  | 121,548                  |
| 1000   | 86,356                   | 3000  | 107,810                  |       |                          |

Значения энтропии при 298,15°, рекомендованные Келли [75] для твердого  $\text{AlF}_3$  и для газообразного  $\text{AlF}$ , соответственно равны  $15,89 \pm 0,08$  (подсчитано по третьему закону термодинамики и  $51,6 \pm 0,5$ ) получено из спектроскопических данных).

Функция  $\Phi^1$  для  $\text{AlF}_3$ . Значения функции  $\Phi^1$  для  $\text{AlF}_3$  по данным Глушко [76] приведены в табл. 90 и 91.

Таблица 90

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlF}_3$  (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

| T, °K                  | $\Phi'$<br>кал/моль·град | T, °K         | $\Phi'$<br>кал/моль·град | T, °K | $\Phi'$<br>кал/моль·град |
|------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|-------|--------------------------|
| <i>Кристаллическая</i> |                          | <i>Жидкая</i> |                          | 1500  | 31,893                   |
| 293,15                 | 6,419                    | 727           | 18,212                   | 1600  | 33,239                   |
| 298,15                 | 6,576                    | 800           | 19,856                   | 1600  | 33,239                   |
| 400                    | 9,683                    | 900           | 21,954                   | 1700  | 35,120                   |
| 500                    | 12,529                   | 1000          | 23,897                   | 1800  | 36,897                   |
| 600                    | 15,154                   | 1100          | 25,704                   | 1900  | 38,580                   |
| 700                    | 17,586                   | 1200          | 27,393                   | 2000  | 40,179                   |
| 727                    | 18,212                   | 1300          | 28,979                   | 2100  | 41,704                   |
|                        |                          | 1400          | 30,476                   | 2200  | 43,157                   |
|                        |                          |               |                          | 2300  | 44,549                   |

Таблица 91

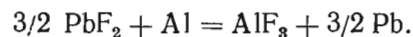
ФУНКЦИЯ  $\Phi'$   $\text{AlF}_3(\text{г})$  [76]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'_T$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'_T$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi'_T$<br>кал/моль·град |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| 293,15              | 54,315                     | 1200                | 73,580                     | 3500                | 92,358                     |
| 298,15              | 54,500                     | 1400                | 76,123                     | 4000                | 94,839                     |
| 400                 | 57,883                     | 1600                | 78,378                     | 4500                | 97,045                     |
| 500                 | 60,684                     | 1800                | 80,404                     | 5000                | 99,031                     |
| 600                 | 63,125                     | 2000                | 82,244                     | 5500                | 100,837                    |
| 800                 | 67,251                     | 2500                | 86,213                     | 6000                | 102,493                    |
| 1000                | 70,665                     | 3000                | 89,521                     |                     |                            |

Теплота образования  $\text{AlF}_3$ . Теплота образования  $\text{AlF}_3$  вычислялась раньше из термохимических циклов, включавших теплоты растворения. Эти величины неточны вследствие образования гидратов  $\text{AlF}_3$  и нерастворимости безводного  $\text{AlF}_3$ .

Брюер [225] дал наиболее точное значение  $\Delta H_{298}^\circ = -323 \pm 15$  ккал/моль.

В последние годы был измерен тепловой эффект реакции между кристаллическими веществами:



Гросс с сотр. [168] для этой реакции нашли  $\Delta H_{298}^\circ = -117900$  ккал/моль, Скуратов, Колесов и Мартынов нашли  $\Delta H_{298}^\circ = -117700$  ккал/моль.

Отсюда теплота образования  $\text{AlF}_3$  ( $\alpha$ )  $\Delta H_{298}^\circ = -357000 \pm 3000$  ккал/моль.

Величины теплоты образования  $\text{AlF}_3$  из элементов, рекомендуемые в основных современных справочниках, представлены в табл. 92.

Таблица 92

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{AlF}_3$ 

| $-\Delta H_{298}^\circ$<br>кал/моль | Год  | Автор                          | Литературный источник |
|-------------------------------------|------|--------------------------------|-----------------------|
| 329000                              | 1924 | ИСТ . . . . .                  | [43]                  |
| 499000                              | 1924 | Меллор . . . . .               | [227]                 |
| 331500                              | 1933 | Гмелин . . . . .               | [228]                 |
| 329000                              | 1948 | Брицке, Капустинский . . . . . | [156]                 |
| 311000                              | 1952 | Россини и др. . . . .          | [55]                  |
| $355800 \pm 200$                    | 1958 | Кубашевский и Эванс . . . . .  | [6]                   |
| $357000 \pm 3000$                   | 1962 | Глушко и др. . . . .           | [76]                  |

В настоящем справочнике для теплоты образования  $\text{AlF}_3$  рекомендуется величина  $357 \pm 3$  ккал/моль.

Энтальпия образования  $\text{AlF}_3$ . По данным, рекомендуемым в настоящем справочнике,  $\Delta S_{298}^\circ = -63,34$  ккал/град·моль.

Изобарный потенциал образования  $\text{AlF}_3$ . Россини и др. [55] рекомендуют  $\Delta Z_{298}^\circ = -294000$  ккал/моль по данным настоящего справочника; для  $\text{AlF}_3$  ( $\alpha$ )  $\Delta Z_{298}^\circ = -338000$  ккал/моль.

### § 5. СЕРНОКИСЛЫЙ АЛЮМИНИЙ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ( $M = 342,1478$ )

Структура орторомбическая [6].

Плотность  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , по данным Нильсона и Патерсона [115], равна  $2,71$  г/см<sup>3</sup>.

Теплоемкость  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Келли [75], основываясь на данных Шомейта [229], приводит для низкотемпературных теплоемкостей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  следующие значения:

|                       |        |        |      |       |       |       |        |
|-----------------------|--------|--------|------|-------|-------|-------|--------|
| $T, ^\circ\text{K}$   | 10     | 25     | 50   | 100   | 150   | 200   | 298,15 |
| $C_p$ , кал/моль·град | (0,12) | (1,58) | 7,41 | 21,85 | 34,82 | 45,68 | 62,00  |

Нильсон и Патерсон [115] дают значение молекулярной теплоемкости  $C_p = 63,59$ , а Бо [187] при  $298^\circ\text{K}$   $C_p = 74,77$  ккал/град·моль.

Келли [75], основываясь на данных Шомейта и Нейлера [43], дает следующую зависимость теплоемкости от температуры:

$$C_p = 87,55 + 14,96 \cdot 10^{-3}T - 26,88 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Энтальпия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Келли [79] приводит следующие значения энтальпии (табл. 93).

Таблица 93

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ПО КЕЛЛИ [79], ккал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^\circ$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^\circ$ |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 400                 | 7180                  | 800                 | 42600                 |
| 500                 | 15260                 | 900                 | 52240                 |
| 600                 | 23860                 | 1000                | 61980                 |
| 700                 | 33100                 | 1100                | 71800                 |

\* Это же уравнение дано у Кубашевского и Эванса [6].

Энтропия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Из значений низкотемпературных теплоемкостей было рассчитано значение энтропии [2]  $S_{298,15}^0 - S_{53,09}^0 = 53,43$   $S_{53,09}^0 = 3,76$  (экстраполяция), отсюда  $S_{298,15}^0 = 57,2 \pm 0,3$  кал/град·моль. То же значение приводится у Кубашевского и Эванса [6] и у Россини и др. [55].

Значения энтропии для  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  приведены в табл. 94.

Функция  $\Phi''$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведена в табл. 95.

Таблица 94  
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [79].  
кал/моль·град

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| 400                 | 20,63             | 800                 | 81,21             |
| 500                 | 38,63             | 900                 | 92,55             |
| 600                 | 54,30             | 1000                | 102,82            |
| 700                 | 68,52             | 1100                | 112,18            |

Таблица 95  
ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ДЛЯ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [79]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi''$<br>кал/град·моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Phi''$<br>кал/град·моль |
|---------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|
| 400                 | 52,70                     | 800                 | 84,98                     |
| 500                 | 65,13                     | 900                 | 91,55                     |
| 600                 | 71,54                     | 1000                | 97,86                     |
| 700                 | 78,25                     | 1100                | 103,86                    |

Теплота образования  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Значения теплоты образования  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  приведены в табл. 96.

Таблица 96

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$ | Метод определения                    | Год  | Автор                   | Литературный источник |
|---------------------|--------------------------------------|------|-------------------------|-----------------------|
| 879700              | В водном растворе                    | 1897 | Бертело                 | [161]                 |
| 713000              | Из давления диссоциации              | 1908 | Велер, Плюдеманн, Велер | [230]                 |
| 770000              | Из теплоты дегидратации гексагидрата | 1936 | Быховский и Россини     | [142]                 |
| 700000              | —                                    | 1937 | Келли                   | [231]                 |
| 770000              | —                                    | 1949 | Брицке, Капустинский    | [156]                 |
| 820980              | —                                    | 1952 | Россини и др.           | [55]                  |
| $821000 \pm 5000$   | —                                    | 1958 | Кубашевский, Эванс      | [6]                   |

Энтропия образования  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Из величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$ , рекомендованных Келли [231],  $\Delta S_{298}^0 = -156$  э. е. Из данных настоящего справочника  $\Delta S_{298}^0 = -273,4$  кал/град·моль.

Изобарный потенциал образования  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Значения изобарного потенциала образования  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  приведены в табл. 97.

Давление диссоциации  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , по Велеру и др., дано в табл. 98.

Таблица 97  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , кал/моль

| $-\Delta Z_{298}^0$ | Год  | Автор         | Литературный источник |
|---------------------|------|---------------|-----------------------|
| 653500              | 1937 | Келли         | [231]                 |
| 738990              | 1952 | Россини и др. | [55]                  |

Таблица 98  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  
ПО ВЕЛЕРУ И ДР. [220]

| Температура      |                  | Давление диссоциации<br>мм. рт. ст. | Температура      |                  | Давление диссоциации<br>мм. рт. ст. |
|------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                                     | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                                     |
| 572              | 845,2            | 28                                  | 720              | 993,2            | 261                                 |
| 621              | 894,2            | 51                                  | 731              | 1004,2           | 356                                 |
| 681              | 954,2            | 120                                 | 742              | 1015,2           | 480                                 |
| 702              | 975,2            | 180                                 | 748              | 1021,2           | 692                                 |

## § 6. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

### Восстановление $\text{Al}_2\text{O}_3$ водородом.

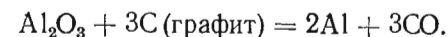
По устаревшим данным Варрена [232],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нагретый в водородном пламени, восстанавливается до металлического алюминия. По Ньюбери и Прингу [233],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не восстанавливается сухим водородом до температуры  $2500^\circ\text{C}$  и давления 150 ат. По Крингсу и Кемпкенсу [234], лодочка, сделанная из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , устойчива против воздействия водорода до  $900^\circ\text{C}$ .

### Восстановление $\text{Al}_2\text{O}_3$ углеродом.

При нагревании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с углем в атмосфере в зависимости от условий выполнения опыта получается карбид алюминия или металлический алюминий. По Френкелю [235],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере азота восстанавливается до нитрида алюминия и CO по реакции



Тредвелл и Теребези [236], используя изобарные потенциалы образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и CO, нашли изобарный потенциал реакции восстановления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  углеродом:



Изменение изобарного потенциала при восстановлении окиси алюминия углеродом в зависимости от температуры показано в табл. 99.

Таблица 99

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ УГЛЕРОДОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [236]

| $T, ^\circ K$ | $\Delta Z^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ K$ | $\Delta Z^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ K$ | $\Delta Z^0$<br>кал/моль |
|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| 298,1         | -272077                  | 1100          | -159903                  | 1900          | -48365                   |
| 400           | -257975                  | 1200          | -145857                  | 2000          | -34527                   |
| 500           | -243916                  | 1300          | -131728                  | 2100          | -20882                   |
| 600           | -230008                  | 1400          | -117779                  | 2200          | -7113                    |
| 700           | -215934                  | 1500          | -103843                  | 2300          | + 638                    |
| 800           | -202123                  | 1600          | - 89894                  | 2400          | + 1971                   |
| 900           | -188285                  | 1700          | - 76263                  | 2500          | +33046                   |
| 1000          | -174280                  | 1800          | - 62093                  | 2600          | +46289                   |

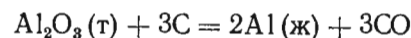
Брюннер [148] исследовал равновесие реакции  $Al_2O_3(ж) + 3C$  при 1933—2161°K, при этих температурах жидкая фаза содержит как Al (свыше 30%), так и  $Al_2O_3$  (молярная доля  $Al > 0,6$ )<sup>1</sup>. Таким образом, имелась одна жидкая фаза, насыщенная  $Al_2O_3$  (т). Данные Брюннера [148] по равновесию реакции  $Al_2O_3(ж) + 3C(\beta\text{-графит}) = 2Al(ж) + 3CO$  представлены в табл. 100.

Таблица 100

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ  $Al_2O_3(ж) + 3C(\beta\text{-графит}) = 2Al(ж) + 3CO$ , ПО БРЮННЕРУ [148]

| $T, ^\circ K$ | $P_{CO}, ат$ | $x(Al)$ | $K_p$                |
|---------------|--------------|---------|----------------------|
| 1933          | 0,028        | 0,87    | $1,66 \cdot 10^{-5}$ |
| 1990          | 0,055        | 0,83    | $1,15 \cdot 10^{-4}$ |
| 2047          | 0,120        | 0,80    | $1,11 \cdot 10^{-3}$ |
| 2104          | 0,228        | 0,75    | $6,68 \cdot 10^{-3}$ |
| 2127          | 0,292        | 0,73    | $1,33 \cdot 10^{-2}$ |
| 2161          | 0,395        | 0,70    | $3,02 \cdot 10^{-2}$ |

и данные Брюннера [148] и Боура и Брюннера [149], Ланге составил уравнение



$$\Delta Z_T^0 = 285850 + 0,83T \lg T + 2,13 \cdot 10^{-3}T^2 - 130,55T,$$

<sup>1</sup> См. также исследование Боура и Брюннера [149].

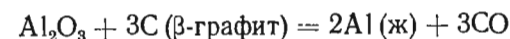
хорошо удовлетворяющее данным Брюннера и согласующееся с данными Тредвелла и Терезеби [147, 236] для  $\Delta Z_T^0$  реакции образования  $Al_2O_3$ .

Для реакции  $2Al_2O_3 + 9C(\beta\text{-графит}) = Al_4C_3 + 6CO$ , которая также возможна при восстановлении  $Al_2O_3$  углеродом, Ланге [143] предложил уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 600990 - 9,74T \lg T + 1,92 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,68 \cdot 10^{-6}T^3 - 246,8T.$$

По этому уравнению  $\Delta Z^0 = 0$  при 2210°K (940°С) и тогда  $K = 1$ , т. е.  $P_{CO} = 1 ат$ .

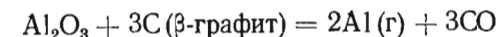
Для реакции



$$\Delta Z_T^0 = 326670 - 8,53T \lg T + 6,62 \cdot 10^{-3}T^2 - 127,21T.$$

По этому уравнению  $\Delta Z = 0$  при 2326°K (2050°С).

Для реакции



$$\Delta Z_T^0 = 467070 + 0,69T \lg T + 6,62 \cdot 10^{-3}T^2 - 212,69T.$$

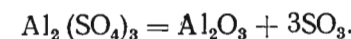
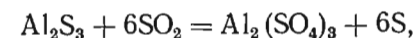
Наряду с рассмотренными выше реакциями при восстановлении  $Al_2O_3$  углеродом по Ланге имеет место реакция образования  $Al_4C_3$ , который также восстанавливает  $Al_2O_3$  по реакции  $Al_2O_3 + Al_4C_3 = 6Al(ж) + 3CO$ , для которой  $\Delta Z_T^0 = 379020 - 15,85T \lg T + 17,94 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,68 \cdot 10^{-6}T^3 - 134,81T$

*Восстановление  $Al_2S_3$  водородом*

По Худару [238],  $Al_2S_3$  при нагревании углеродом не восстанавливается.

*Окисление  $Al_2S_3$*

Мильтбауер и Тучек [239] изучали действие  $SO_2$  при нагревании на  $Al_2S_3$  и установили, что процесс протекает в две стадии:



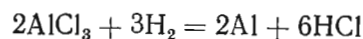
Соотношение образовавшегося  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Al_2O_3$  зависит от температуры; полученные ими результаты приведены в табл. 101.

Таблица 101  
СООТНОШЕНИЕ ФАЗ ДЛЯ РЕАКЦИИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $Al_2O_3$  с  $SO_2$   
по [239]

| Темпера-<br>тура, °C | Содержание фазы, % |           |
|----------------------|--------------------|-----------|
|                      | $Al_2(SO_4)_3$     | $Al_2O_3$ |
| 500                  | 34,18              | 17,85     |
| 600                  | 27,54              | 24,64     |
| 700                  | 15,98              | 62,77     |
| 800                  | 9,22               | 90,40     |

Восстановление  $AlCl_3$  водо-  
родом

Реакцию

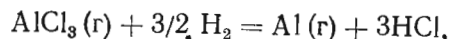


изучали в обратном направле-  
нии Босвол и Лангбин [240],  
которые установили, что при  
нагревании алюминия в токе  
 $HCl$  образуется  $AlCl_3$  и проис-  
ходит поглощение  $HCl$ .

Для реакции  $AlCl_3(г) + 3/2 H_2 = Al(ж) + 3HCl$  Фихте [178]  
составил уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 74040 - 0,38T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 - 17,98T.$$

Здесь учтена диссоциация  $Al_2Cl_6(г) \rightleftharpoons 2AlCl_3(г)$ , протекаю-  
щая выше  $1500^\circ K$  слева направо почти полностью. Выше  
 $1000^\circ K$  при 1 ат исчезает жидкий алюминий:



$$\Delta Z_T^0 = 150010 + 4,23T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 - 61,71T.$$

В табл. 102 приведены величины  $\lg K_p$  равновесия этой  
реакции и парциальные давления при  $\Sigma p = 1$  ат и  $\frac{p_{AlCl_3}}{p_{H_2}} =$   
 $= \frac{2}{3}$ . В этой таблице приведены также давления насыщенного  
пара  $AlCl_3(ж)$ .

Таблица 102  
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ  $AlCl_3 + 3/2 H_2 = Al(г) + 3HCl$ , ПО ФИХТЕ [178]

| $T, ^\circ K$ | $-\lg K_p$ | $P_{HCl}, ат$ | $P_{Al}, ат$ | $P_{AlCl_3} (насыщ.), ат$ |
|---------------|------------|---------------|--------------|---------------------------|
| 2000          | 5,671      | 0,03216       | 0,01072      | 0,00679                   |
| 2100          | 4,895      | 0,04945       | 0,01648      | 0,0203                    |
| 2300          | 3,546      | 0,1024        | 0,0341       | 0,0898                    |
| 2400          | 2,954      | 0,1389        | 0,0463       | —                         |
| 2500          | 2,407      | 0,1819        | 0,0606       | 0,3183                    |
| 2600          | 1,909      | 0,2298        | 0,0766       | —                         |

Восстановление  $AlCl_3$  окисью углерода

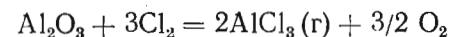
Реакцию восстановления  $AlCl_3$  окисью углерода изучал  
Бо [241], который установил, что при пропускании смеси пара  
 $AlCl_3$  с  $CO$  через трубку, нагретую до красного каления, про-  
исходит частичное восстанов-  
ление с получением  $Al$ ,  $C$  и  $Cl_2$ .  
Хлор, реагируя с  $CO$ , очевидно,  
образует  $COCl_2$ , который с  
 $AlCl_3$  дает соединения типа  
 $AlCl_3 \cdot 1 1/2 COCl_2$  и  $AlCl_3 \cdot$   
 $1/4 COCl_2$ .

Равновесие реакции  $2Al$   
(ж) +  $AlCl_3(г) = 3AlCl(г)$   
изучал Вейс [242]. Величины  
 $\lg K_p$  даны в табл. 103. Ис-  
пользуя термические величины  
Келли, полагая для  $AlCl(г)$   
 $Cr \approx 9$ , получаем уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 86300 + 9,24T \lg T - 97,65T.$$

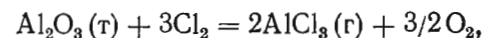
Действие хлора на  $Al_2O_3$

Муассан [243] установил, что хлор в присутствии углерода  
и  $CO$  действует на  $Al_2O_3$  с образованием  $AlCl_3$ . Более деталь-  
но реакцию действия хлора на  $Al_2O_3$ :



изучил Спицын [244], который для нее нашел тепловой эффект,  
равный +99000 кал; таким образом, эта реакция эндотермич-  
на. Начало образования  $AlCl_3$   $800^\circ C$ . Добавка угля в реакци-  
онную смесь не влияет на температуру начала реакции  
и мешает установлению равновесия, так как один из продуктов  
реакции взаимодействует с углем.

Из уравнений изобарных потенциалов  $Al_2O_3$  [143] и  $AlCl_3(г)$   
[178] можно найти уравнение для изобарного потенциала  
реакции



$$\Delta Z_T^0 = 485200 - 11,90T \lg T + 1,20 \cdot 10^{-3} T^2 - 95,38T.$$

Реакция  $Al_2O_3$  с фосгеном

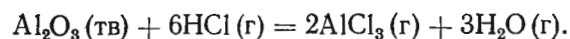
Шовен [245] изучил реакцию  $Al_2O_3 + 3COCl_2 = 2AlCl_3 +$   
 $+ 3CO_2$ , которая протекает с образованием чистейшего сухого

хлорида. Начальная температура реакции 400°С. Исходя из современных данных для уравнений изобарных потенциалов участников этой реакции [54, 143, 244] нами выведено уравнение для ее изобарного потенциала:

$$\Delta Z_T^0 = -336360 + 26,64T \lg T + 3,86 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,35 \cdot 10^5 T^{-1} - 53,99T.$$

#### Действие HCl на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

При пропускании газообразного HCl над Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или смесью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и C при высоких температурах образуется AlCl<sub>3</sub>; реакция протекает по уравнению



Реакция эндотермична; по Гевеу [62], тепловой эффект для нее лежит в пределах 61000—68000 кал. Для реакции с добавкой углерода, по Спицыну [64], имеем тепловой эффект в 6000 кал.

По Спицыну [244], хлористый водород действует более активно на окислы, чем хлор, что объясняется величиной тепловых эффектов соответствующих реакций, при этом расположение отдельных окислов по активности их реакции с хлорирующим газом также отвечает тепловым эффектам реакций. Ускорение реакции окислов с HCl при добавлении углерода зависит от того, что углерод разлагает один из продуктов реакции окисла с хлористым водородом (водяной пар) и тем сдвигает установившееся равновесие. Для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разложение водяного пара углем начинает идти при более высокой температуре, чем начало взаимодействия самого окисла с HCl.

Исходя из современных данных для уравнений изобарных потенциалов участников реакции [54, 143, 178] нами составлено уравнение для ее изобарного потенциала:

$$\Delta Z_T^0 = -254610 + 38,04T \lg T + 1,37 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,62 \cdot 10^5 T^{-1} - 25,49T.$$

## Глава II

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУРЬМЫ И ЕЕ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### § 7. СУРЬМА МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ (M = 121,75)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

Кристаллическая структура сурьмы. Сурьма обладает ромбоэдрической решеткой [1]. Тип структуры A7. Пространственная группа  $D_{3d}^5 - R_{3m}$  [2]. Параметры решетки:  $a = 4,497 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 57^\circ 6'$ , координационное число 3,3, число атомов в элементарной ячейке 2 [3]. Тейлор [2] приводит при 26°С для гексагональной упаковки  $a = 4,307 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,273$ .

Сведения о полиморфизме сурьмы противоречивы. Поппема и Егер [4] утверждают, что при температуре 139°С нет превращения. В справочнике Россини [5] указываются превращения при 94,6 и 413°С [6, 7, 8]. Стэлл и Синке [9] не указывают превращений. Известны также неустойчивые формы сурьмы (взрывчатая, черная, желтая), получающиеся при особых условиях и переходящие при различных воздействиях в устойчивую модификацию.

Плотность сурьмы. Плотность сурьмы, обработанной по-разному, по данным некоторых авторов представлена в табл. 104.

Таблица 104

ПЛОТНОСТЬ СУРЬМЫ ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Характеристика материала                                                     | Автор      | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------|
| 6,69<br>6,6778<br>6,6909       | Литая<br>Перегнанная в вакууме<br>После прессования под<br>давлением 1000 ат | Славинский | [1]                      |
| 6,691<br>6,697                 | Обычно принятая<br>Определенная рентгенов-<br>ски                            | Тейлор     | [2]                      |

Температура плавления сурьмы  $630,5^\circ$  [2, 5, 10], по другим данным,  $630^\circ\text{C}$  [10—13].

Поверхностное натяжение жидкой сурьмы незначительно уменьшается при повышении температуры:

|                                              |     |     |     |      |      |
|----------------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|
| Температура, $^\circ\text{C}$ . . . . .      | 750 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
| Поверхностное натяжение, $\text{дин/см}$ . . | 368 | 367 | 361 | 355  | 348  |

### Давление насыщенного пара и температура кипения

Келли [14] дает следующую зависимость давления насыщенного пара сурьмы от температуры:

|                                         |        |       |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|--------|-------|------|------|------|------|------|
| Давление, $\text{атм}$ . . . . .        | 0,0001 | 0,001 | 0,01 | 0,1  | 0,25 | 0,5  | 1    |
| Температура, $^\circ\text{K}$ . . . . . | 1032   | 1145  | 1286 | 1469 | 1556 | 1632 | 1713 |

Стэлл на основании многочисленных данных [14—19] приводит сглаженные величины давления насыщенного пара сурьмы:

|                                         |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Давление, $\text{мм рт. ст.}$ . . . . . | 1   | 5   | 10   | 20   | 40   | 60   | 100  | 200  | 400  | 760  |
| Температура, $^\circ\text{C}$ . . . . . | 886 | 984 | 1033 | 1084 | 1141 | 1176 | 1223 | 1288 | 1364 | 1440 |

Несмеянов [20] приводит (табл. 105) данные по полному составу газовой фазы паров сурьмы при различных температурах.

Таблица 105  
ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СУРЬМЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ  
ПО НЕСМЕЯНОВУ [20]

| Температура<br>$^\circ\text{K}$ | Давление насыщенного пара, $\text{мм рт. ст.}$ |                       |                       |                       |
|---------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                 | Sb                                             | Sb <sub>2</sub>       | Sb <sub>4</sub>       | Sb                    |
| 500                             | $2,55 \cdot 10^{-18}$                          | $4,77 \cdot 10^{-14}$ | $1,56 \cdot 10^{-10}$ | $1,56 \cdot 10^{-10}$ |
| 550                             | $7,78 \cdot 10^{-16}$                          | $7,70 \cdot 10^{-12}$ | $1,21 \cdot 10^{-8}$  | $1,21 \cdot 10^{-8}$  |
| 600                             | $9,10 \cdot 10^{-14}$                          | $5,25 \cdot 10^{-10}$ | $4,39 \cdot 10^{-7}$  | $4,39 \cdot 10^{-7}$  |
| 650                             | $5,10 \cdot 10^{-12}$                          | $1,84 \cdot 10^{-8}$  | $8,98 \cdot 10^{-6}$  | $9,00 \cdot 10^{-6}$  |
| 700                             | $1,60 \cdot 10^{-10}$                          | $3,84 \cdot 10^{-7}$  | $1,18 \cdot 10^{-4}$  | $1,18 \cdot 10^{-4}$  |
| 750                             | $3,18 \cdot 10^{-9}$                           | $5,30 \cdot 10^{-6}$  | $1,09 \cdot 10^{-3}$  | $1,10 \cdot 10^{-3}$  |
| 800                             | $4,31 \cdot 10^{-8}$                           | $5,20 \cdot 10^{-5}$  | $7,59 \cdot 10^{-3}$  | $7,64 \cdot 10^{-3}$  |
| 900                             | $3,26 \cdot 10^{-6}$                           | $2,25 \cdot 10^{-3}$  | $1,72 \cdot 10^{-1}$  | $1,74 \cdot 10^{-1}$  |
| 1000                            | $8,02 \cdot 10^{-5}$                           | $2,72 \cdot 10^{-2}$  | $7,46 \cdot 10^{-1}$  | $7,83 \cdot 10^{-1}$  |
| 1100                            | $1,08 \cdot 10^{-3}$                           | $1,99 \cdot 10^{-1}$  | 2,29                  | 2,49                  |
| 1200                            | $9,30 \cdot 10^{-3}$                           | 1,02                  | 5,51                  | 6,54                  |
| 1300                            | $5,72 \cdot 10^{-2}$                           | 4,00                  | 11,5                  | 15,6                  |
| 1400                            | $2,68 \cdot 10^{-1}$                           | 12,5                  | 20,6                  | 33,4                  |
| 1500                            | 1,03                                           | 33,9                  | 32,9                  | 67,8                  |
| 1600                            | 3,38                                           | 78,5                  | 49,3                  | 131                   |
| 1700                            | 9,15                                           | 165                   | 69,8                  | 244                   |
| 1800                            | 22,6                                           | 310                   | 94,1                  | 427                   |

Для измерения давления насыщенного пара исследователи использовали различные методы: метод точек кипения — Гринвуд и Феллоу [21], Руфф и Бергдаль [18], Винклер [19], Лейтгебель [17]; метод струи — Еллинек и Ванноф [22], метод эффузии Кнудсена для давления пара твердой сурьмы — Нива и Иосияма [23], Несмеянов с сотрудниками [24, 25], а также Барус [15], Мотт [26], Майер и Бильтц [27]. Из этих работ следует считать более надежными для жидкой сурьмы исследования Лейтгебеля, Еллинека и Винклера, для твердой сурьмы — Несмеянова и Иоффе.

Величины давления насыщенного пара, определенные различными методами, представлены в табл. 106.

Несмеянов с сотрудниками [24, 25] на основании своих экспериментальных данных предлагают следующее уравнение зависимости давления насыщенного пара для твердой и жидкой сурьмы:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = A - \frac{B}{T} + CT + D \lg T,$$

коэффициенты которого для паров различной атомности приведены в табл. 107.

Сурьма при испарении в газовой фазе находится в виде молекул Sb, Sb<sub>2</sub> и Sb<sub>4</sub>. Кубашевский и Эванс [12] для давления насыщенного пара двухатомных молекул приводят уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11170T^{-1} - 3,02 \lg T + 18,57;$$

а для четырехатомных молекул дают уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11560T^{-1} - 3,52 \lg T + 22,40.$$

Уравнение зависимости давления насыщенного пара сурьмы от температуры предложено Ван Лимптом [28]:

$$\lg P (\text{атм}) = 6,20 - 9888T^{-1},$$

а Джонстоном [29] рекомендуется уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -9010T^{-1} + 8,12.$$

Состояние молекул сурьмы в виде пара  $5s^25p^3(4s_{1/2})$ . Нормальная температура кипения сурьмы по ряду источников [5, 10, 11, 14] равна  $1140^\circ\text{C}$ . Кубашевский и Эванс [12] для двухатомной сурьмы дают температуру кипения  $1675^\circ\text{C}$ .

Таблица 106

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СУРЬМЫ, ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

| Температура |          | Давление насы-<br>щенного пара<br>мм рт. ст. | Метод (состояние)              | Литературный<br>источник |
|-------------|----------|----------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| °C          | °K       |                                              |                                |                          |
| 345         | 618,15   | $7,99 \cdot 10^{-7}$                         | Метод эффузии                  | [24, 25]                 |
| 367         | 640,15   | $5,54 \cdot 10^{-6}$                         |                                |                          |
| 386         | 659,15   | $1,37 \cdot 10^{-5}$                         |                                |                          |
| 417         | —        | $4,97 \cdot 10^{-5}$                         |                                |                          |
| 448         | 721,15   | $2,72 \cdot 10^{-4}$                         |                                |                          |
| 457         | 730,15   | $3,09 \cdot 10^{-4}$                         |                                |                          |
| 457         | 730,15   | $3,45 \cdot 10^{-4}$                         |                                |                          |
| 483         | 756,15   | $2,16 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 483         | 756,15   | $1,31 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 485         | 758,15   | $1,54 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 485         | 758,15   | $1,85 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 485         | 758,15   | $1,48 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 500         | 773,15   | $2,124 \cdot 10^{-3}$                        |                                |                          |
| 507         | 780,15   | $4,15 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 510         | 783,15   | $3,051 \cdot 10^{-3}$                        |                                |                          |
| 520         | 793,15   | $4,39 \cdot 10^{-3}$                         |                                |                          |
| 530         | 803,15   | $6,225 \cdot 10^{-3}$                        |                                |                          |
| 539         | 812,15   | $1,36 \cdot 10^{-2}$                         |                                |                          |
| 550         | 823,15   | $1,21 \cdot 10^{-2}$                         |                                |                          |
| 560         | 833,15   | $1,688 \cdot 10^{-2}$                        |                                |                          |
| 568         | 841,15   | $4,35 \cdot 10^{-2}$                         |                                |                          |
| 573         | 846,15   | $4,24 \cdot 10^{-2}$                         | Метод струи                    | [22]                     |
| 588         | 861,15   | $5,91 \cdot 10^{-2}$                         |                                |                          |
| 588         | 861,15   | $5,91 \cdot 10^{-2}$                         |                                |                          |
| 785         | 1058,15  | 1,57                                         |                                |                          |
| 900         | 1173,15  | 5,59                                         | Метод струи                    | [22]                     |
| 965         | 1238,15  | 10                                           | Метод точек кипения            | [19]                     |
| 1000        | 1273,15  | 14                                           | Метод струи                    | [22]                     |
| 1075        | 1348,5   | 54                                           | Метод точек кипения            | [18]                     |
| 1100        | 1373,15  | 29,4                                         | Метод струи                    | [22]                     |
| 1135        | 1408,15  | 107                                          | Метод точек кипения            | [18]                     |
| 1175        | 1448,15  | 206                                          |                                |                          |
| 1225        | 1498,15  | 302                                          |                                |                          |
| 1265        | —        | 398                                          |                                |                          |
| 1265        | 1538,15  | 407                                          | Вычислено по формуле<br>автора | [28]                     |
| 1322        | 1595,15  | 760                                          |                                |                          |
| 1325        | 1598,15  | 745                                          | Метод точек кипения            | [18]                     |
| 1440        | 1713,15  | 760                                          |                                |                          |
| 1440        | 1713,15  | 760 (т. к.)                                  |                                |                          |
| 1500—       | 1773,15— | 760 (т. к.)                                  |                                |                          |
| 1700        | 1973,15  | 760 (т. к.)                                  |                                |                          |

Таблица 107

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО  
ПАРА СУРЬМЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Состав<br>молекул | Состояние<br>конденсиро-<br>ванной фазы | A        | B         | C           | D        |
|-------------------|-----------------------------------------|----------|-----------|-------------|----------|
| Sb <sub>1</sub>   | тв                                      | 9,49017  | 13744,809 | —0,00043916 | 0,23109  |
| Sb <sub>1</sub>   | ж                                       | 19,54693 | 13642,573 | 0,00033547  | —3,44552 |
| Sb <sub>2</sub>   | тв                                      | 11,22925 | 12372,169 | —0,00101299 | 0,25992  |
| Sb <sub>2</sub>   | ж                                       | 32,43182 | 12239,825 | 0,00066724  | —7,46810 |
| Sb <sub>4</sub>   | тв                                      | 14,68795 | 9302,210  | —0,00409805 | 9,46253  |
| Sb <sub>4</sub>   | ж                                       | 28,50741 | 8141,417  | 0,0003062   | —6,93237 |

Теплоемкость, теплоты плавления,  
возгонки, испарения и превращения

Теплоемкость сурьмы. Истинные теплоемкости вычисляются из средних по методу, описанному в 1 т настоящего справочника, стр. 18. Ряд авторов вычислили истинные теплоемкости при некоторых температурах, пользуясь своими опытными данными. Некоторые методы, особенно при низких температурах, позволяют определить теплоемкость в столь малом интервале температур, что можно полученные величины (строго говоря, средние) считать за истинные теплоемкости. Все такие величины, а также вычисленные отдельными авторами собраны в табл. 108.

Теплоемкости идеальных газов, каждый из которых состоит только из молекул Sb, Sb<sub>2</sub> и Sb<sub>4</sub>, представлены в табл. 109.

Все опытные величины средних теплоемкостей расположены в табл. 109 по возрастанию средних температур и интервалов, в которых теплоемкости определены. При небольших интервалах допустимо считать в первом приближении, что истинная теплоемкость при этой средней температуре некоторого интервала равна средней теплоемкости в данном интервале (если эта зависимость истинной теплоемкости от температуры близка к линейной).

Уравнения удельной теплоемкости для небольших интервалов температур, охватывающие опытные данные отдельных авторов:

$$c = 0,0466 + 0,00002t, (20 - 50^\circ \text{C}) \quad [49],$$

$$c = 0,048896 + 0,016718(t - 15), (50 - 170^\circ \text{C}) \quad [53].$$

Таблица 108

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ СУРЬМЫ, ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

| Температура |        | Теплоемкость           |                                  | Год  | Автор          | Литературный источник |
|-------------|--------|------------------------|----------------------------------|------|----------------|-----------------------|
| °C          | °K     | удельная<br>кал/град·г | атомная<br>кал/град·X<br>Xg-атом |      |                |                       |
| -263,15     | 10     | —                      | 0,06*                            | 1949 | Келли          | [33]                  |
| -253        | 20,15  | —                      | 2,89                             | 1919 | Дьюар          | [34]                  |
| -248,15     | 25     | —                      | 0,80*                            | 1949 | Келли          | [33]                  |
| -223,15     | 50     | —                      | 2,99*                            | 1949 | Келли          | [33]                  |
| -207,15     | 66,0   | —                      | 3,917                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -203,55     | 69,6   | —                      | 4,083                            | 1930 |                |                       |
| -201,9      | 71,25  | —                      | 3,89                             | 1927 | Симон, Руэманн | [36]                  |
| -201,43     | 71,72  | —                      | 3,93                             | 1927 |                |                       |
| -201,13     | 72,02  | —                      | 3,92                             | 1927 | Андерсон       | [35]                  |
| -197,45     | 75,7   | —                      | 4,337                            | 1930 |                |                       |
| -194,55     | 78,6   | —                      | 5,19                             | 1920 | Гюнтер         | [37]                  |
| -191,99     | 81,16  | —                      | 4,21                             | 1927 | Симон, Руэманн | [36]                  |
| -191,62     | 81,53  | —                      | 4,24                             | 1927 |                |                       |
| -187,35     | 85,8   | —                      | 4,602                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -187,35     | 85,8   | —                      | 5,22                             | 1920 | Гюнтер         | [37]                  |
| -180,95     | 92,2   | —                      | 5,33                             | 1920 |                |                       |
| -180,05     | 93,1   | —                      | 4,700                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -174,85     | 98,3   | —                      | 5,47                             | 1920 | Гюнтер         | [37]                  |
| -173,15     | 100    | —                      | 4,92                             | 1949 | Келли          | [33]                  |
| -168,55     | 104,6  | —                      | 4,982                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -158,35     | 114,8  | —                      | 5,224                            | 1930 |                |                       |
| -145,45     | 127,7  | —                      | 3,351                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -134,95     | 138,2  | 0,0423                 | 5,15                             | 1914 |                |                       |
| -133,45     | 139,7  | —                      | 5,431                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -123,15     | 150    | —                      | 5,55                             | 1949 | Келли          | [33]                  |
| -115,25     | 157,9  | —                      | 5,598                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -103,75     | 169,4  | —                      | 5,691                            | 1930 |                |                       |
| -91,25      | 181,9  | —                      | 5,726                            | 1930 | Келли          | [33]                  |
| -80,15      | 193    | —                      | 5,789                            | 1930 |                |                       |
| -73,15      | 200    | —                      | 5,82                             | 1949 | Андерсон       | [35]                  |
| -70,55      | 202,6  | —                      | 5,834                            | 1930 |                |                       |
| -58,65      | 214,5  | —                      | 5,787                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -46,15      | 227,0  | —                      | 5,893                            | 1930 |                |                       |
| -38,95      | 234,2  | 0,0462                 | 5,63                             | 1914 | Эвальд         | [38]                  |
| -32,55      | 240,6  | —                      | 5,943                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| -20,25      | 252,9  | —                      | 5,923                            | 1930 |                |                       |
| -8,65       | 264,5  | —                      | 5,940                            | 1930 | Лоренц         | [39]                  |
| 0           | 273,15 | 0,05162                | 6,285                            | 1881 |                |                       |
| 5,25        | 278,4  | —                      | 6,043                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| 17,25       | 290,3  | 0,050248               | 6,119                            | 1902 | Гаэде          | [40]                  |
| 20          | 293,15 | —                      | 5,9                              | 1924 | Льюис          | [41]                  |
| 20          | 293,15 | —                      | 6,073                            | 1930 | Андерсон       | [35]                  |
| 25          | 298,15 | —                      | 6,03                             | 1956 | Стэлл и Синке  | [9]                   |
| 25          | 298,15 | —                      | 6,03                             | 1949 | Келли          | [33]                  |
| 27          | 300,15 | —                      | 6,03                             | 1956 | Стэлл и Синке  | [9]                   |
| 28          | 305,15 | 0,0477                 | 5,73                             | 1914 | Эвальд         | [38]                  |

Продолжение табл. 108

| Температура |            | Теплоемкость           |                                  | Год  | Автор         | Литературный источник |
|-------------|------------|------------------------|----------------------------------|------|---------------|-----------------------|
| °C          | °K         | удельная<br>кал/град·г | атомная<br>кал/град·X<br>Xg-атом |      |               |                       |
| 33          | 306,15     | 0,050558               | 6,16                             | 1902 | Гаэде         | [40]                  |
| 39          | 312,15     | 0,0462                 | 5,55                             | 1914 | Эвальд        | [38]                  |
| 47,2        | 320,35     | 0,050823               | 6,19                             | 1902 | Гаэде         | [40]                  |
| 50          | 323,15     | 0,05174                | 6,30                             | 1881 | Лоренц        | [39]                  |
| 62,4        | 335,55     | 0,051028               | 6,21                             | 1902 | Гаэде         | [40]                  |
| 75          | 348,15     | 0,05070                | 6,17                             | 1881 | Лоренц        | [39]                  |
| 77,3        | 350,45     | 0,051160               | 6,23                             | 1902 | Гаэде         | [40]                  |
| 92,5        | 365,65     | 0,051321               | 6,25                             | 1902 | Гаэде         | [40]                  |
| 127         | 400,15     | —                      | 6,21                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 135         | 408,15     | 0,04235                | 5,09                             | 1914 | Эвальд        | [38]                  |
| 150         | 423,15     | 0,0505                 | 6,15                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 188         | 461,15     | 0,0428                 | 5,15                             | 1920 | Гюнтер        | [43]                  |
| 227         | 500,15     | —                      | 6,38                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 250         | 523,15     | 0,0520                 | 6,33                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 327         | 600,15     | —                      | 6,55                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 350         | 623,15     | 0,0536                 | 6,54                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 427         | 700,15     | —                      | 6,73                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 450         | 723,15     | 0,0552                 | 6,72                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 527         | 800,15     | —                      | 6,90                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 550         | 823,15     | 0,0569                 | 6,93                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 600         | 873,15     | —                      | 6,74                             | 1914 | Шюбель        | [43]                  |
| 627         | 900,15     | —                      | 7,08                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 650         | 923,15 (ж) | 0,0657                 | 7,99                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 727         | 1000,15    | —                      | 7,50                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 750         | 1023,15    | —                      | 7,99                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 827         | 1100,15    | 0,0656                 | 7,50                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 850         | 1123,15    | —                      | 7,99                             | 1926 | Умино         | [42]                  |
| 927         | 1200,15    | 0,0656                 | 7,50                             | 1956 | Стэлл и Синке | [9]                   |
| 1027        | 1300,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1127        | 1400,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1227        | 1500,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1327        | 1600,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1427        | 1700,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1527        | 1800,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1627        | 1900,15    | —                      | 7,50                             |      |               |                       |
| 1727**      | 2000,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 1827**      | 2100,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 1927**      | 2200,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2027**      | 2300,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2127        | 2400,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2227        | 2500,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2327        | 2600,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2427        | 2700,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2527        | 2800,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2627        | 2900,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |
| 2727        | 3000,15    | —                      | 4,47                             |      |               |                       |

\* Экстраполированные данные.

\*\* Одноатомный газ при условии, что идеальный газ двухатомный.

Таблица 109

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА СУРЬМЫ  $Sb$ ,  $Sb_2$ ,  $Sb_4$ , кал/моль·град,  
ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [9]

| Температура, °C | Теплоемкость сурьмы идеального газа |              |                 | Температура, °C | Теплоемкость сурьмы идеального газа |              |                 |
|-----------------|-------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--------------|-----------------|
|                 | одно-атомной                        | двух-атомной | четырёх-атомной |                 | одно-атомной                        | двух-атомной | четырёх-атомной |
| 298             | 4,97                                | 8,69         | 19,35           | 1700            | 5,09                                | 8,93         | 19,85           |
| 300             | 4,97                                | 8,69         | 19,35           | 1800            | 5,14                                | 8,93         | 19,85           |
| 400             | 4,97                                | 8,79         | 19,55           | 1900            | 5,19                                | 8,94         | 19,85           |
| 500             | 4,97                                | 8,85         | 19,65           | 2000            | 5,26                                | 8,94         | 19,85           |
| 600             | 4,97                                | 8,87         | 19,72           | 2100            | 5,32                                | 8,94         | —               |
| 700             | 4,97                                | 8,89         | 19,76           | 2200            | 5,40                                | 8,94         | —               |
| 800             | 4,97                                | 8,90         | 19,79           | 2300            | 5,48                                | 8,94         | —               |
| 900             | 4,97                                | 8,91         | 19,81           | 2400            | 5,56                                | 8,94         | —               |
| 1000            | 4,97                                | 8,92         | 19,82           | 2500            | 5,65                                | 8,94         | —               |
| 1100            | 4,97                                | 8,92         | 19,83           | 2600            | 5,74                                | 8,94         | —               |
| 1200            | 4,98                                | 8,93         | 19,83           | 2700            | 5,83                                | 8,94         | —               |
| 1300            | 4,99                                | 8,93         | 19,84           | 2800            | 5,92                                | 8,94         | —               |
| 1400            | 5,00                                | 8,93         | 19,84           | 2900            | 6,01                                | 8,94         | —               |
| 1500            | 5,03                                | 8,93         | 19,84           | 3000            | 6,09                                | 8,94         | —               |
| 1600            | 5,06                                | 8,93         | 19,84           |                 |                                     |              |                 |

Уравнение теплоемкости в больших интервалах температур:

$$c = 0,04941078 - 0,00_513097(t - 22) - 0,0_85171207(t - 22)^2 + \\ + 0,0_{10}245733(t - 22)^3, (0 - 500^\circ \text{C}),$$

$$\frac{dc}{dt} = -0,0_513097 - 0,0_710542(t - 22) + 0,0_{10}734199(t - 22)^2 [48].$$

По данным того же автора для  $t$ , равных  $-72$ ,  $+55$  и  $+625^\circ \text{C}$ , составлено уравнение, приведенное к градусам Цельсия и отнесенное к грамм-атому:

$$C = 6,02 + 2,70 \cdot 10^{-4}t + 1,8 \cdot 10^{-8}t^2 \text{ (от } -72 \text{ до } 615^\circ \text{C)}.$$

Средняя теплоемкость твердой сурьмы по различным данным приведена в табл. 110.

После приведения к  $T$  получаем:

$$C = 5,95 + 2,6 \cdot 10^{-4}T - 1,8 \cdot 10^{-8}T^2 \text{ (от } -72 \text{ до } 625^\circ \text{C)};$$

$$C = 5,76 + 0,0_555T + 0,9 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ (150 — } 600^\circ \text{C)}$$

(составлены Я. И. Герасимовым и А. Н. Крестовниковым на основании данных [42]).

Таблица 110

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ СУРЬМЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

| Температура |            |             |      | Теплоемкость        |                       | Год  | Автор            | Литературный источник |
|-------------|------------|-------------|------|---------------------|-----------------------|------|------------------|-----------------------|
| средняя °C  | средняя °K | пределы, °C |      | удельная кал/град·г | атомная кал/г·атом·°K |      |                  |                       |
| —225        | 48,2       | —253        | —196 | 0,0240              | 2,88                  | 1913 | Дьюар            | [34]                  |
| —133        | 140,2      | —79         | —186 | 0,0462              | 5,62                  | 1900 | Бен              | [44]                  |
| —86         | 187,2      | 17          | —190 | 0,0450              | 5,41                  | 1910 | Шимпфф           | [45]                  |
| —84         | 189,2      | 18          | —186 | 0,0472              | 5,75                  | 1900 | Бен              | [44]                  |
| —84         | 189,2      | 20          | —188 | 0,0469              | 5,62                  | 1910 | Ричардс, Джексон | [46]                  |
| —31         | 242,2      | 17          | —79  | 0,0482              | 5,79                  | 1910 | Шимпфф           | [45]                  |
| —30,5       | 242,7      | 18          | —79  | 0,0509              | 6,20                  | 1896 | Лаборде          | [47]                  |
| —30,5       | 242,7      | 18          | —79  | 0,0484              | 5,89                  | 1900 | Бен              | [44]                  |
| —29,4       | 243,8      | 13,1        | —72  | 0,049315            | 6,00                  | 1908 | Джон             | [48]                  |
| —3          | 270,2      | —21         | 15   | 0,049368            | 6,01                  | 1908 |                  | [48]                  |
| 21,75       | 294,95     | 15          | 27,5 | 0,04989             | 6,07                  | 1856 | Бед              | [49]                  |
| 50          | 323,2      | 0           | 100  | 0,0528              | 6,43                  | 1870 | Бунзен           | [50]                  |
| 50          | 323,2      | 0           | 100  | 0,0518              | 6,31                  | 1865 | Копп             | [51]                  |
| 54,5        | 327,7      | 12          | 97   | 0,05078             | 6,18                  | 1840 | Реньо            | [52]                  |
| 57          | 330,2      | 15          | 99   | 0,05004             | 6,09                  | 1887 | Наккари          | [53]                  |
| 58,5        | 331,7      | 17          | 100  | 0,0503              | 6,05                  | 1910 | Шимпфф           | [45]                  |
| 59          | 332,2      | 18          | 100  | 0,0502              | 6,03                  | 1914 | Шюбель           | [43]                  |
| 69,5        | 332,7      | 13          | 106  | 0,04861             | 5,92                  | 1856 | Бед              | [49]                  |
| 60          | 333,2      | 20          | 100  | 0,05037             | 6,142                 | 1922 | Линна            | [54]                  |
| 95          | 368,2      | 18          | 172  | 0,05027             | 6,12                  | 1887 | Наккари          | [53]                  |
| 137         | 410,2      | 22          | 251  | 0,0507              | 6,17                  | 1887 |                  | [53]                  |
| 159         | 432,2      | 18          | 300  | 0,0516              | 6,20                  | 1914 | Шюбель           | [43]                  |
| 164,7       | 437,9      | 26,3        | 309  | 0,050205            | 6,11                  | 1908 | Джон             | [48]                  |
| 172         | 445,2      | 21          | 322  | 0,05157             | 6,28                  | 1887 | Наккари          | [36]                  |
| 263,8       | 537,0      | 26,5        | 500  | 0,050496            | 6,15                  | 1908 | Джон             | [48]                  |
| 326,4       | 599,6      | 27,5        | 625  | 0,050334            | 6,13                  | 1908 | Джон             | [48]                  |
| 359         | 632,2      | 18          | 600  | 0,0561              | 6,74                  | 1914 | Шюбель           | [43]                  |

Те же данные послужили Ватанабе [55] для составления уравнения

$$C_p = 5,32 + 0,001957T.$$

Келли [56] на основании данных ряда авторов [39, 40, 42, 43, 48, 49, 53, 57—60] предложил для твердой сурьмы уравнение

$$C_p = 5,51 + 1,78 \cdot 10^{-3}T, (2\%; 273,1 - 903,1^\circ \text{K}).$$

Позднее Келли [61] при использовании ряда других данных [4, 9, 30, 31, 39, 42, 43, 48, 49, 53, 57, 58, 60, 62—65] приводит

уточненное уравнение для твердой сурьмы:

$$C_p = 5,51 + 1,74 \cdot 10^{-3} T.$$

Для жидкой сурьмы Келли [56] вначале дает  $C_p = 7,15$ , (5%; 903,1—1273°K), однако затем уточняет значение [61]  $C_p = 7,50$ .

Можно рекомендовать уравнение Келли [61] для газообразной сурьмы:

для двухатомного газа

$$C_p = 8,94 - 0,22 \cdot 10^{-5} T^{-2};$$

для четырехатомного газа

$$C_p = 19,85 - 0,44 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Теплоты плавления, испарения, возгонки и изобарный потенциал образования сурьмы. Значение теплоты плавления сурьмы приведены в табл. 111.

Таблица 111

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ СУРЬМЫ

| Теплота плавления  |                | Температура, °C | Метод                        | Год  | Автор                 | Литературный источник |
|--------------------|----------------|-----------------|------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| атомная кал/г-атом | удельная кал/г |                 |                              |      |                       |                       |
| —                  | 16—27,25       | —               | —                            | 1897 | Ричардс               | [66]                  |
| 4670               | 38,9           | 630             | Калориметрический            | 1914 | Вюст, Мейтен и Дюрер  | [58]                  |
| 4850               | —              | —               | То же                        | 1914 | Лашенко               | [67]                  |
| 4900               | 40,75          | 620             | » »                          | 1926 | Умино                 | [42]                  |
| 2900               | 24,3           | —               | —                            | 1926 | Оубери и Гриффитс     | [57]                  |
| 4430               | —              | —               | Из бинарных систем (среднее) | 1936 | Келли (рекомендуемая) | [13]                  |
| 4770               | —              | —               | Калориметрический            | 1936 | —                     | —                     |
| 4750±100           | —              | —               | —                            | 1958 | Кубашевский и Эванс   | [12]                  |

Значения теплоты испарения сурьмы приведены в табл. 112.

Келли [13] для теплоты испарения сурьмы приводит уравнение

$$L_{исп} = 50400 - 2,18T \quad (L_{298} = 49750)$$

и для изобарного потенциала испарения:

$$\Delta Z^0 = 50400 + 5,02T \lg T - 45,65T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 40495 \text{ кал/моль}.$$

Таблица 112

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ СУРЬМЫ

| Теплота испарения     |                   | Температура, °K | Год  | Автор               | Литературный источник |
|-----------------------|-------------------|-----------------|------|---------------------|-----------------------|
| атомная<br>кал/г-атом | удельная<br>кал/г |                 |      |                     |                       |
| Для Sb                |                   |                 |      |                     |                       |
| 38500                 | 320               | —               | 1914 | Татэ                | [68]                  |
| 41300                 | —                 | —               | 1917 | Джонстон            | [69]                  |
| 45280                 | —                 | —               | 1920 | Ван Лимпт           | [28]                  |
| 41150                 | —                 | —               | 1920 | Мортимер            | [70]                  |
| 49750                 | —                 | 298             | 1935 | } Келли             | [14]                  |
| 46666                 | —                 | 1713            | 1935 |                     | [14]                  |
| 36800                 | —                 | 1908            | 1935 |                     | [14]                  |
| 45200                 | —                 | 1473            | 1949 | Джонстон и др.      | [11]                  |
| Для Sb <sub>2</sub>   |                   |                 |      |                     |                       |
| 52000                 | —                 | 298             | 1949 | Брицке и др.        | [11]                  |
| 49300±1000            | —                 | 298             | 1958 | Кубашевский и Эванс | [12]                  |
| Для Sb <sub>4</sub>   |                   |                 |      |                     |                       |
| 33,6±1200             | —                 | 298             | 1958 | Кубашевский и Эванс | [12]                  |

Стэлл и Синке [9] для теплоты и изобарного потенциала образования из твердой или (выше 903°K) жидкой и (выше 2000°K) газообразной (Sb<sub>2</sub>) сурьмы идеального газа того или иного молекулярного состава приводят следующие данные (табл. 113).

Келли [14] для теплоты сублимации сурьмы приводит уравнение

$$L_{субл} = 54420 - 0,54T - 0,89 \cdot 10^{-3} T^2, \quad L_{298} = 54180 \text{ кал/моль}$$

и для изобарного потенциала испарения:

$$\Delta Z_{субл}^0 = 54420 + 1,24T \lg T + 0,89 \cdot 10^{-3} T^2 - 39,73T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 43570 \text{ кал/моль}.$$

Правило Трутона (для плавления):

$$\frac{\lambda_f}{T_f} = \frac{4670}{903,7} = 5,168.$$

Правило Трутона (для кипения):

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = -9,5 \lg T - 0,007T = 20,11 \text{ (по Нернсту),}$$

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = 8,5 \lg T = 27,23 \text{ (по Нернсту),}$$

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = 17 + 0,011T = 33,20 \text{ (по Бинхэму).}$$

Энергия диссоциации  $\text{Sb}_2 = 2\text{Sb}$  (г) составляет 27000 кал/моль [11].

Таблица 113

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНОЙ СУРЬМЫ (ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ)

| Температура<br>°К | Теплота образования из стандартного состояния при той же температуре реакции, кал/моль |                 |                 | Изобарный потенциал образования, кал/моль |                 |                 |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                   | Sb                                                                                     | Sb <sub>2</sub> | Sb <sub>4</sub> | Sb                                        | Sb <sub>2</sub> | Sb <sub>4</sub> |
| 298               | 62700                                                                                  | 56400           | 49000           | 53117                                     | 44753           | 37079           |
| 300               | 62698                                                                                  | 56394           | 48992           | 53059                                     | 44682           | 37007           |
| 400               | 62581                                                                                  | 56040           | 48480           | 49861                                     | 40828           | 33080           |
| 500               | 62453                                                                                  | 55675           | 47940           | 46693                                     | 37065           | 29285           |
| 600               | 62310                                                                                  | 55280           | 47350           | 43560                                     | 33386           | 25618           |
| 700               | 62146                                                                                  | 54845           | 46690           | 40446                                     | 29771           | 22057           |
| 800               | 61935                                                                                  | 54355           | 45900           | 37361                                     | 26227           | 28564           |
| 900               | 61740                                                                                  | 53825           | 45040           | 34299                                     | 22748           | 15241           |
| 1000              | 56743                                                                                  | 43740           | 25070           | 31777                                     | 20340           | 14020           |
| 1100              | 56494                                                                                  | 43132           | 24050           | 29280                                     | 18019           | 12929           |
| 1200              | 56242                                                                                  | 42525           | 23030           | 26818                                     | 15753           | 11978           |
| 1300              | 55990                                                                                  | 41917           | 22010           | 24374                                     | 13551           | 11077           |
| 1400              | 55740                                                                                  | 41310           | 21000           | 21958                                     | 11406           | 10262           |
| 1500              | 55491                                                                                  | 40703           | 19985           | 19551                                     | 9263            | 9590            |
| 1600              | 55245                                                                                  | 40095           | 18970           | 17165                                     | 7215            | 8938            |
| 1700              | 55003                                                                                  | 39488           | 17955           | 14781                                     | 5165            | 8316            |
| 1800              | 54764                                                                                  | 38881           | 16940           | 12428                                     | 3169            | 7670            |
| 1900              | 54531                                                                                  | 38275           | 15925           | 10071                                     | 1187            | 7280            |
| 2000              | 35468                                                                                  | 0               | -60430          | 8108                                      | 0               | 8190            |
| 2100              | 35552                                                                                  | 0               | —               | 6761                                      | 0               | —               |
| 2200              | 35639                                                                                  | 0               | —               | 5389                                      | 0               | —               |
| 2300              | 35737                                                                                  | 0               | —               | 3997                                      | 0               | —               |
| 2400              | 35845                                                                                  | 0               | —               | 2629                                      | 0               | —               |
| 2500              | 35955                                                                                  | 0               | —               | 1230                                      | 0               | —               |
| 2600              | 36079                                                                                  | 0               | —               | -139                                      | 0               | —               |
| 2700              | 36213                                                                                  | 0               | —               | -1560                                     | 0               | —               |
| 2800              | 36350                                                                                  | 0               | —               | -2934                                     | 0               | —               |
| 2900              | 36496                                                                                  | 0               | —               | -4365                                     | 0               | —               |
| 3000              | 36661                                                                                  | 0               | —               | -5759                                     | 0               | —               |

### Энтальпия, энтропия и функция $\Phi''$ сурьмы

Стэлл и Синке [9] и Келли [61] в табл. 114 и 115 дают значения энтальпии твердой, жидкой и газообразной сурьмы (равновесный газ) и энтальпии сурьмы одноатомного газа.

Таблица 114

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  СУРЬМЫ

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 1410 \text{ кал/моль [9], } S_{298}^0 = 10,92 \pm 0,06 \text{ [71]}$$

| Температура<br>°К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/г-атом | $S_T^0$ [9]<br>кал/град·г-атом | $-\frac{(Z_T^0 - H_{298}^0)}{T}$<br>кал/град·г-атом | $S_T - S_{298}^0$ [61]<br>кал/град·г-атом |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 298               | 0                               | 10,92                          | 10,92                                               | —                                         |
| 300               | 11                              | 10,96                          | 10,93                                               | —                                         |
| 400               | 625                             | 12,72                          | 11,16                                               | 1,8                                       |
| 500               | 1250                            | 14,11                          | 11,61                                               | 3,19                                      |
| 600               | 1890                            | 15,28                          | 12,13                                               | 4,36                                      |
| 700               | 2550                            | 16,30                          | 12,66                                               | 5,38                                      |
| 800               | 2340                            | 17,22                          | 13,17                                               | 6,30                                      |
| 900               | 3950                            | 18,06                          | 13,68                                               | 7,14                                      |
| 903 (тв.)         | 3970                            | —                              | —                                                   | 7,16                                      |
| 903 (ж)           | 8710                            | —                              | —                                                   | 12,41                                     |
| 1000              | 9440                            | 24,10                          | 14,66                                               | 13,18                                     |
| 1100              | 10190                           | 24,81                          | 15,55                                               | 13,89                                     |
| 1200              | 10940                           | 25,46                          | 16,35                                               | 14,54                                     |
| 1300              | 11690                           | 26,06                          | 17,07                                               | 15,14                                     |
| 1400              | 12440                           | 26,62                          | 17,74                                               | 15,70                                     |
| 1500              | 13190                           | 27,13                          | 18,34                                               | 16,22                                     |
| 1600              | 13940                           | 27,16                          | 18,91                                               | 16,70                                     |
| 1700              | 14690                           | 28,07                          | 19,43                                               | 17,15                                     |
| 1800              | 15440                           | 28,50                          | 19,93                                               | 17,58                                     |
| 1900              | 16190                           | 28,90                          | 20,38                                               | 17,99                                     |
| 2000 (газ)        | 35770                           | 38,89                          | 20,01                                               | —                                         |
| 2100              | 36220                           | 39,11                          | 21,87                                               | —                                         |
| 2200              | 36670                           | 39,32                          | 22,66                                               | —                                         |
| 2300              | 37115                           | 39,52                          | 23,39                                               | —                                         |
| 2400              | 37560                           | 39,71                          | 24,06                                               | —                                         |
| 2500              | 38010                           | 39,89                          | 24,69                                               | —                                         |
| 2600              | 38455                           | 40,07                          | 25,28                                               | —                                         |
| 2700              | 38900                           | 40,23                          | 25,83                                               | —                                         |
| 2800              | 39350                           | 40,40                          | 26,35                                               | —                                         |
| 2900              | 39800                           | 40,55                          | 26,83                                               | —                                         |
| 3000              | 40240                           | 40,71                          | 27,30                                               | —                                         |

Таблица 115

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ОДНОАТОМНОГО ГАЗА СУРЬМЫ

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 1481 \text{ кал/моль [9]}, S_{298}^0 = 43,06 \pm 0,01 [71]$$

| Температура<br>°K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/г-атом | $S_T^0 [9]$<br>кал/град·г-атом | $-(Z^0 - H_{298}^0)/T$<br>кал/град·г-атом | $S_T - S_{298}^0 [61]$<br>кал/град·г-атом |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 298               | 0 [9]                           | 43,06                          | 43,06                                     | —                                         |
| 300               | 9 [9]                           | 43,09                          | 43,06                                     | —                                         |
| 400               | 506 [9], 505 [61]               | 44,52                          | 43,26                                     | 1,46                                      |
| 500               | 1003 [9], 1005 [61]             | 45,63                          | 43,63                                     | 2,57                                      |
| 600               | 1500 [9, 61]                    | 46,53                          | 44,03                                     | 3,48                                      |
| 700               | 1996 [9], 1995 [61]             | 47,30                          | 44,45                                     | 4,24                                      |
| 800               | 2493 [9], 2495 [61]             | 47,96                          | 44,85                                     | 4,90                                      |
| 900               | 2990 [9, 61]                    | 48,55                          | 45,23                                     | 5,49                                      |
| 1000              | 3487 [9], 3490 [61]             | 49,07                          | 45,59                                     | 6,01                                      |
| 1100              | 3984 [9], 3985 [61]             | 49,55                          | 45,93                                     | 6,49                                      |
| 1200              | 4482 [9], 4485 [61]             | 49,98                          | 46,25                                     | 6,92                                      |
| 1300              | 4980 [9, 61]                    | 50,38                          | 46,55                                     | 7,32                                      |
| 1400              | 5480 [9, 61]                    | 50,75                          | 46,84                                     | 7,69                                      |
| 1500              | 5981 [9], 5989 [61]             | 51,09                          | 47,11                                     | 8,04                                      |
| 1600              | 6485 [9, 61]                    | 51,42                          | 47,37                                     | 8,36                                      |
| 1700              | 6993 [9], 6995 [61]             | 51,73                          | 47,62                                     | 8,67                                      |
| 1800              | 7504 [9], 7505 [61]             | 52,02                          | 47,86                                     | 8,96                                      |
| 1900              | 8021 [9], 8025 [61]             | 52,30                          | 48,08                                     | 9,24                                      |
| 2000              | 8543 [9], 8545 [61]             | 52,57                          | 48,30                                     | 9,51                                      |
| 2100              | 9072 [9]                        | 52,82                          | 48,50                                     | —                                         |
| 2200              | 9609 [9], 9610 [61]             | 53,07                          | 48,71                                     | 10,02                                     |
| 2300              | 10152 [9]                       | 53,32                          | 48,91                                     | —                                         |
| 2400              | 10705 [9, 61]                   | 53,55                          | 49,09                                     | 10,49                                     |
| 2500              | 11265 [9]                       | 53,78                          | 49,29                                     | —                                         |
| 2600              | 11834 [9], 11835 [61]           | 54,00                          | 49,45                                     | 10,95                                     |
| 2700              | 12413 [9]                       | 54,22                          | 49,63                                     | —                                         |
| 2800              | 13000 [9], 13005 [61]           | 54,43                          | 49,79                                     | 11,38                                     |
| 2900              | 13596 [9]                       | 54,64                          | 49,96                                     | —                                         |
| 3000              | 14201 [9], 14205 [61]           | 54,85                          | 50,12                                     | 11,79                                     |
| 3500              | 17355 [61]                      | —                              | —                                         | 12,76                                     |
| 4000              | 20675 [61]                      | —                              | —                                         | 13,65                                     |
| 4500              | 24120 [61]                      | —                              | —                                         | 14,46                                     |
| 5000              | 27635 [61]                      | —                              | —                                         | 15,20                                     |
| 6000              | 34715 [61]                      | —                              | —                                         | 16,49                                     |
| 7000              | 41740 [61]                      | —                              | —                                         | 17,58                                     |
| 8000              | 48700 [61]                      | —                              | —                                         | 18,50                                     |

Стэлл и Синке [9] и Келли [61] для сурьмы — идеального двухатомного газа дают данные, приведенные в табл. 116.

Таблица 116

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО

$$\text{ГАЗА СУРЬМЫ } H_{298}^0 - H_0^0 = 2363 \text{ кал/моль}, S_{298}^0 = 60,9 \pm 0,5 [9]$$

| Температура<br>°K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T^0 [29]$<br>кал/град·моль | $-(Z^0 - H_{298}^0)/T$<br>кал/град·моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| 290               | 0 [9]                         | 60,90                         | 60,90                                   | —                                  |
| 300               | 16 [9]                        | 60,96                         | 60,91                                   | —                                  |
| 400               | 890 [9, 61]                   | 63,47                         | 61,25                                   | 2,57                               |
| 500               | 1775 [9, 61]                  | 65,44                         | 61,89                                   | 4,54                               |
| 600               | 2660 [9, 61]                  | 67,05                         | 62,62                                   | 6,16                               |
| 700               | 3545 [9, 61]                  | 68,42                         | 63,36                                   | 7,52                               |
| 800               | 4435 [9], 4440 [61]           | 69,60                         | 64,06                                   | 8,70                               |
| 900               | 5325 [9], 5330 [61]           | 70,65                         | 64,74                                   | 9,75                               |
| 1000              | 6220 [9, 61]                  | 71,60                         | 65,38                                   | 10,70                              |
| 1100              | 7112 [9]                      | 72,45                         | 65,99                                   | —                                  |
| 1200              | 8005 [9, 61]                  | 73,23                         | 66,56                                   | 12,33                              |
| 1300              | 8897 [9]                      | 73,94                         | 67,10                                   | —                                  |
| 1400              | 9790 [9, 61]                  | 74,60                         | 67,61                                   | 13,70                              |
| 1500              | 10683 [9]                     | 75,22                         | 68,10                                   | —                                  |
| 1600              | 11575 [9, 61]                 | 75,79                         | 68,56                                   | 14,89                              |
| 1700              | 12468 [9]                     | 76,33                         | 69,00                                   | —                                  |
| 1800              | 13361 [9], 13360 [61]         | 76,84                         | 69,42                                   | 15,94                              |
| 1900              | 14255 [9]                     | 77,32                         | 69,82                                   | —                                  |
| 2000              | 15149 [9], 15150 [61]         | 77,78                         | 70,21                                   | 16,89                              |
| 2100              | 16042 [9]                     | 78,22                         | 70,59                                   | —                                  |
| 2200              | 16936 [9], 16935 [61]         | 78,63                         | 70,94                                   | 17,74                              |
| 2300              | 17830 [9]                     | 79,03                         | 71,28                                   | —                                  |
| 2400              | 18723 [9], 18720 [61]         | 79,41                         | 71,61                                   | 18,51                              |
| 2500              | 19617 [9]                     | 79,78                         | 71,94                                   | —                                  |
| 2600              | 20510 [9, 61]                 | 80,13                         | 72,25                                   | 19,23                              |
| 2700              | 21404 [9]                     | 80,46                         | 72,54                                   | —                                  |
| 2800              | 22298 [9], 22300 [61]         | 80,79                         | 72,83                                   | 19,89                              |
| 2900              | 23192 [9]                     | 81,10                         | 73,11                                   | —                                  |
| 3000              | 24080 [9], 24085 [61]         | 81,41                         | 73,39                                   | 20,51                              |

Стэлл и Синке [9] и Келли [61] для сурьмы — идеального четырехатомного газа дают величины, приведенные в табл. 117.

Таблица 117

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ИДЕАЛЬНОГО ЧЕТЫРЕХАТОМНОГО ГАЗА СУРЬМЫ  $S_{298}^0 = 83,6 \pm 2,0$

| Температура<br>°K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T^0$ [9]<br>кал/град·моль | $-\frac{(Z^0 - H_{298}^0)}{T}$ [9]<br>кал/град·моль | $S_T - S_{298}^0$ [61]<br>кал/град·моль | Литературный источник |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
|                   |                               |                              | T                                                   |                                         |                       |
| 298               | 0                             | 83,65                        | 83,65                                               | —                                       | [9]                   |
| 300               | 36                            | 83,79                        | 83,67                                               | —                                       | [9]                   |
| 400               | 1980                          | 89,38                        | 84,43                                               | 5,71                                    | [9, 61]               |
| 500               | 3940                          | 93,75                        | 85,87                                               | 10,09                                   | [9, 61]               |
| 600               | 5910                          | 97,34                        | 87,49                                               | 13,68                                   | [9, 61]               |
| 700               | 7890                          | 100,39                       | 89,12                                               | 16,73                                   | [9, 61]               |
| 800               | 9860                          | 103,05                       | 90,73                                               | 19,36                                   | [9, 61]               |
| 900               | 11840                         | 105,35                       | 92,20                                               | 21,69                                   | [9, 61]               |
| 1000              | 13830                         | 107,45                       | 93,62                                               | 23,79                                   | [9, 61]               |
| 1100              | 15810                         | 109,35                       | 94,98                                               | 25,68                                   | [9, 61]               |
| 1200              | 17790                         | 111,09                       | 96,23                                               | 27,40                                   | [9, 61]               |
| 1300              | 19770                         | 112,65                       | 97,45                                               | 28,98                                   | [9, 61]               |
| 1400              | 21760                         | 114,15                       | 98,61                                               | 30,46                                   | [9, 61]               |
| 1500              | 23745                         | 115,45                       | 99,62                                               | 31,83                                   | [9, 61]               |
| 1600              | 25730                         | 116,75                       | 100,67                                              | 33,11                                   | [9, 61]               |
| 1700              | 27715                         | 117,95                       | 101,65                                              | 34,31                                   | [9, 61]               |
| 1800              | 29700                         | 119,15                       | 102,65                                              | 35,45                                   | [9, 61]               |
| 1800              | 29700                         | 116,15                       | 102,65                                              | 35,45                                   | [9, 61]               |
| 1900              | 31685                         | 120,15                       | 103,48                                              | 36,52                                   | [9, 61]               |
| 2000              | 33670                         | 121,25                       | 104,42                                              | 37,54                                   | [9, 61]               |

Для газа  $Sb_4$   $S_{298,15}^0 = 83,6 \pm 2,0$ .

Келли [61] приводит ряд уравнений зависимости энтальпии сурьмы от температуры в различных состояниях:  
для твердой

$$H_T - H_{298} = 5,51T + 0,87 \cdot 10^{-3}T^2 - 1720 \quad (0,4\%; 298 - 903^\circ \text{ K});$$

для жидкой

$$H_T - H_{298} = 7,50T + 1940 \quad (0,1\%; 903^\circ - 1900^\circ \text{ K});$$

для газа  $Sb$

$$H_T - H_{298} = 4,97T - 1480 \quad (0,3\%; 298 - 2000^\circ \text{ K});$$

для газа  $Sb_2$

$$H_T - H_{298} = 8,94T + 0,22 \cdot 10^5 T^{-1} - 2739 \quad (0,1\%; 298 - 3000^\circ \text{ K});$$

для газа  $Sb_4$

$$H_T - H_{298} = 19,85T + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} - 6066 \quad (0,1\%; 298 - 2000^\circ \text{ K}).$$

Значения энтропии сурьмы по различным литературным данным приведены в табл. 118.

Таблица 118

ЭНТРОПИЯ СУРЬМЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

| Температура           |        | Энтропия<br>кал/град·моль | Год  | Автор                                  | Литературный источник |
|-----------------------|--------|---------------------------|------|----------------------------------------|-----------------------|
| °C                    | °K     |                           |      |                                        |                       |
| —                     | —      | 5,16                      | 1927 | Кордс                                  | [72]                  |
| 25                    | 298,15 | 12,6                      | 1927 | Бруц                                   | [73]                  |
| Температура плавления |        | 19,6                      | 1927 |                                        |                       |
| —217,0                | 56,15  | 1,91                      | 1930 | Андерсон                               | [35]                  |
|                       |        | (экстраполир.)            |      |                                        |                       |
| 25                    | 298,1  | 10,5±0,2                  | 1930 | Де Сорбо                               | [74]                  |
| —260,56               | 12,59  | 0,07                      | 1953 | Келли (по 3-му закону)                 | [71]                  |
| 25                    | 298,15 | 10,92±0,06                | 1961 | Келли (по молекулярным данным)         | [71]                  |
|                       |        | 43,06±0,01                |      |                                        |                       |
| 25                    | 298,15 | для $Sb_4$ газ            | 1956 | Стэлл и Синке                          | [9]                   |
|                       |        | 83,6±2,0                  |      |                                        |                       |
| 25                    | 298,15 | для $Sb_2$ газ            | 1961 | Келли (из спектроскопических констант) | [71]                  |
|                       |        | 60,9±0,5                  |      |                                        |                       |

## § 8. ОКИСЛЫ СУРЬМЫ

Берцелиус [130] признавал существование  $Sb_2O$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$  и  $Sb_2O_5$ . По  $Sb_2O$  никаких данных не имеется.

Симон и Талер [131] при изучении диссоциации  $Sb_2O_5$  обнаружили следующие окислы:  $Sb_2O_5$ ,  $Sb_6O_{13}$  (400—700° C),  $Sb_2O_4$  (700—910° C) и  $Sb_2O_3$  (910—1200° C). Они рассматривали  $Sb_6O_{13}$  как  $Sb_2O_3 \cdot 2Sb_2O_5$  или  $2Sb_2O_4 \cdot Sb_2O_5$ , или  $(SbO_3)_2 = Sb - O - Sb = (SbO_3)_2$ .

Разнообразные формулы аналогичного же типа предлагались и для  $Sb_2O_4$ . По наблюдениям Карнелли и Уокера [132], при нагревании на воздухе  $Sb_2O_3$  поглощает кислород при температуре 360—400° C с образованием  $Sb_5O_8$ , затем при 440—500° C получается  $Sb_4O_7$ , который выше 565° C переходит

в  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Позднейшие исследования Симона и Талера не подтвердили существования окислов  $\text{Sb}_5\text{O}_8$  и  $\text{Sb}_4\text{O}_7$ .

Делингер [133] исследовал кристаллические структуры окислов и нашел, что  $\text{Sb}_4\text{O}_6 (=2\text{Sb}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  обладают различными индивидуальными решетками. Что касается решетки  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , то она совпадает с решеткой  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ; лишний атом кислорода помещается в центре симметрии.

| Формула                 | Молекулярный вес |
|-------------------------|------------------|
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | 291,50           |
| $\text{Sb}_2\text{O}_4$ | 307,50           |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5$ | 323,50           |

В последние годы был обнаружен газообразный окисел сурьмы  $\text{SbO}$ . Появились некоторые сведения о его свойствах [11, 61, 71]. В некоторых источниках указывается на окись  $\text{SbO}_2$  [54].

### Окись сурьмы $\text{SbO}$ ( $M = 137,75$ )

Брицке, Капустинский и др. [11] для теплоты образования газообразного  $\text{SbO}$  приводят  $17000 \text{ кал/моль}$ . Муерджи (см. [11]) предложил для диссоциации  $\text{SbO}_{(г)}$   $81000 \text{ кал/моль}$ .

Из молекулярных постоянных  $\text{SbO}$  Герцберг [134] определил  $S_{298}^0 = 57,0 \pm 0,5$  [61] и вычислил энтальпию и энтропию  $\text{SbO}$  при высоких температурах [61] (табл. 119).

Таблица 119

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{SbO}$  ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [134]

| Температура<br>°K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль | Температура<br>°K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400               | 795                           | 2,29                               | 1000              | 6125                          | 10,33                              |
| 500               | 1615                          | 4,12                               | 1200              | 8040                          | 12,07                              |
| 600               | 2470                          | 5,68                               | 1400              | 9975                          | 13,56                              |
| 700               | 3350                          | 7,04                               | 1600              | 11915                         | 14,86                              |
| 800               | 4255                          | 8,24                               | 1800              | 13850                         | 16,00                              |
| 900               | 5180                          | 9,33                               | 2000              | 15780                         | 17,02                              |

Келли [61] приводит также уравнения зависимости энтальпии и теплоемкости от температуры:

$$H_T - H_{298} = 8,47T + 0,42 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,99 \cdot 10^5 T^{-1} - 2895$$

$$(0,9\%; 298 - 2000^\circ \text{K});$$

$$C_p = 8,47 + 0,84 \cdot 10^{-3}T - 0,99 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

### Трехокись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ( $M = 291,5$ )

Кристаллическая структура  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Имеются две модификации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : кубическая—сенармонтит и орторомбическая—валентинит с температурой перехода  $570 \pm 10^\circ \text{C}$ . Сенармонтит: тип  $D_{6h}$ , симметрия  $O_h^7$ ;  $a = 11,14 \text{ \AA}$ , в элементарной ячейке 16 молекул. Валентинит: тип  $D_{6h}$ , симметрия  $D_{2h}^{10}$ ;  $a = 4,92 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,46 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,42 \text{ \AA}$ , в элементарной ячейке 4 молекулы.

Плотность  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Значения плотности  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  по различным литературным данным приведены в табл. 120.

Таблица 120

ПЛОТНОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Температура<br>°C | Модификация, вид,<br>состояние                  | Год  | Автор               | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|------|---------------------|--------------------------|
| 5,566                          | —                 | Валентинит                                      | 1824 | Моос                | [135]                    |
| 5,578                          | —                 | Искусственная,<br>кристаллическая               | 1832 | Булле               | [136]                    |
| 6,6952                         | —                 | —                                               | 1832 | Карстен             | [137]                    |
| 5,558—5,577                    | —                 | Валентинит                                      | 1832 | Брайхтхаупт         | [138]                    |
| 5,251                          | —                 | Искусственная,<br>кристаллическая               | 1846 | Плейфейр,<br>Джоуль | [139]                    |
| 5,22—5,30                      | —                 | То же                                           | 1851 | Сенармонт           | [140]                    |
| 5,20                           | —                 | Сенармонтит                                     | 1866 | Террей              | [141]                    |
| 5,11—5,72                      | —                 | Искусственная,<br>кристаллическая               |      |                     |                          |
| 5,70                           | —                 | Валентинит                                      |      |                     |                          |
| 5,56—5,78                      | —                 | Ромбическая                                     | 1881 | Раммельсберг        | [142]                    |
| 5,11—5,30                      | —                 | Октаэдрическая                                  |      |                     |                          |
| 5,807                          | —                 | Валентинит                                      |      |                     |                          |
| 5,76                           | —                 | »                                               | 1900 | Ловисати            | [143]                    |
| 5,19                           | 25°               | Возгонная в вакууме                             | 1907 | Спенсер             | [144]                    |
| 5,49                           | —                 | при 1000 °C<br>Из рентгенографических измерений | 1927 | Симон               | [145]                    |

Температура превращения  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{куб}) \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{орторомб})$ ;  $t = 570 \pm 10^\circ \text{C}$ . Хинке [146] графически из давления насыщенного пара установил температуру превращения равной  $577^\circ \text{C}$ . Кубашевский и Эванс [12] приводят точку превращения  $573^\circ \text{C}$ .

Температура и теплота плавления  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Кверсай [108] приводит температуру плавления  $656^\circ \text{C}$ . Тамман и

Кальсинг [147] установили более низкую температуру — 635° С. Кубашевский и Эванс [12] дают температуру плавления кубической трехокиси — 656° С. В работе [147] учтены также кривые плавления смесей  $Sb_2O_3$  с  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $PbO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$  и  $SiO_2$ . Стэлл [10] приводит температуру плавления 656° С. Хинке [146, 148] по величинам давления насыщенного пара определил теплоту плавления  $Sb_2O_3$  (кристаллической орторомбической) 13200 кал/моль.

Давление насыщенного пара  $Sb_2O_3$ . Величины давления насыщенного пара  $Sb_2O_3$  приведены в табл. 121.

Стэлл [10] приводит сглаженные величины давления насыщенного пара для  $Sb_2O_3$ :

Давление, мм рт. ст. . . . . 1 5 10 20 40 60 100 200 400 760  
Температура, °С . . . . . 574 (тв) 626 666 729 812 873 957 1085 1242 1425

Уравнения зависимости давления насыщенного пара  $Sb_2O_3$  от температуры [148]:  
кубическая  $Sb_2O_3$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,195 - \frac{10\,357}{T},$$

орторомбическая  $Sb_2O_3$

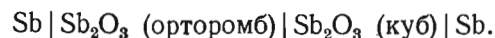
$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 11,318 - \frac{9625}{T},$$

жидкая  $Sb_2O_3$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 5,318 - \frac{3900}{T}.$$

Изучением давления насыщенного пара занимались также Бекстер, Хикей, Холмс [150]. Из данных Бобиньи [151] и Бильтц [152] энергия диссоциации равна 167400 кал/моль [11].

Теплота и изобарный потенциал превращения  $Sb_2O_3$ . Для реакции  $Sb_2O_3$  (куб)  $\rightleftharpoons$   $Sb_2O_3$  (орторомб) из разности теплот растворения  $Sb_2O_3$  (крис. орторомб) и  $Sb_2O_3$  (крис. октоэдр) в растворе HF Гунтц [153] нашел для превращения первой модификации во вторую  $\Delta H_{\text{превр}} = -1200$  кал. Майер [154] определил  $\Delta H = -27800$  кал. Россини [5] приводит  $\Delta H_{\text{превр}} = 1620$  кал/моль при 557° С, эту же величину приводит Хинке [148] из э. д. с. для цепи



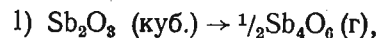
Робертс и Фенвик [155] для комнатной температуры нашли  $\Delta Z^0 = 1800 \pm 200$  кал/моль.

Таблица 121  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $Sb_2O_3$ , ПО ДАННЫМ [148, 149]

| Температура |      | Р<br>мм рт. ст. | lg P    | Метод                                            | Модификация, вид,<br>состояние |
|-------------|------|-----------------|---------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| °С          | °К   |                 |         |                                                  |                                |
| 450         | 723  | 0,010           | -2,00   | Динамический<br>(в токе<br>инертного<br>газа)    | Орторомбическая метастабильная |
| 450         | 723  | 0,0075          | -2,125  |                                                  | Кубическая, стабильная         |
| 469         | 742  | 0,0169          | -1,7705 |                                                  | То же                          |
| 469         | 742  | 0,0215          | -1,668  |                                                  | Орторомбическая                |
| 469         | 742  | 0,02108         | -1,676  |                                                  | »                              |
| 475         | 748  | 0,0224          | -1,650  |                                                  | Кубическая, стабильная         |
| 482         | 755  | 0,0319          | -1,4955 |                                                  | То же                          |
| 494         | 767  | 0,0528          | -1,2783 |                                                  | » »                            |
| 500         | 773  | 0,0625          | -1,204  |                                                  | » »                            |
| 507         | 780  | 0,0802          | -1,1060 |                                                  | » »                            |
| 524         | 797  | 0,01530         | -0,8145 |                                                  | » »                            |
| 525         | 798  | 0,1645          | -0,783  |                                                  | » »                            |
| 543         | 816  | 0,819           | -0,496  |                                                  | » »                            |
| 550         | 823  | 0,406           | -0,391  |                                                  | » »                            |
| 554         | 827  | 0,505           | -0,296  |                                                  | » »                            |
| 557         | 830  | 0,525           | -0,280  |                                                  | Кубическая и орторомбическая   |
| 566         | 839  | 0,703           | -0,153  |                                                  | То же                          |
| 575         | 848  | 0,908           | -0,042  |                                                  | Орторомбическая                |
| 589         | 862  | 1,585           | +0,205  |                                                  | »                              |
| 589         | 862  | 1,594           | 0,203   | Динамический<br>(в токе<br>инертного<br>газа)    | »                              |
| 589         | 862  | 1,580           | 0,199   |                                                  | Орторомбическая                |
| 600         | 873  | 2,42            | 0,384   |                                                  | »                              |
| 603         | 876  | 2,200           | 0,343   |                                                  | »                              |
| 603         | 876  | 2,095           | 0,322   |                                                  | »                              |
| 613         | 886  | 3,231           | 0,509   |                                                  | »                              |
| 615         | 888  | 3,330           | 0,523   |                                                  | »                              |
| 624         | 897  | 4,470           | 0,651   |                                                  | »                              |
| 625         | 898  | 3,91            | 0,592   |                                                  | »                              |
| 627         | 900  | 3,600           | 0,557   |                                                  | »                              |
| 627         | 900  | 4,155           | 0,619   |                                                  | »                              |
| 642         | 915  | (743)           | 0,782   |                                                  | Кубическая, метастабильная     |
| 644         | 917  | 5,980           | 0,777   | Тензиметрически<br>(тензиметр<br>с Вi)<br>в печи | То же                          |
| 650         | 923  | 7,60            | 0,881   |                                                  | Орторомбическая                |
| 655         | 928  | 8,50            | 0,930   |                                                  | »                              |
| 675         | 948  | 10,42           | 1,018   |                                                  | Жидкая                         |
| 700         | 973  | 13,22           | 1,125   |                                                  |                                |
| 725         | 998  | 16,90           | 1,228   |                                                  |                                |
| 750         | 1023 | 20,78           | 1,318   |                                                  |                                |
| 755         | 1048 | 25,93           | 1,414   |                                                  |                                |
| 800         | 1073 | 31,76           | 1,502   |                                                  |                                |
| 825         | 1098 | (38,36)*        | 1,514   |                                                  |                                |
| 850         | 1123 | (45,9)*         | 1,662   |                                                  |                                |
| 875         | 1148 | (54,8)*         | 1,739   |                                                  |                                |
| 900         | 1173 | (64,6)*         | 1,810   |                                                  |                                |
| 1456        | 1729 | (760)*          | 2,881   |                                                  |                                |
| 1570        | 1843 | 760 [149]       | 2,881   |                                                  |                                |

\* Экстраполировано.

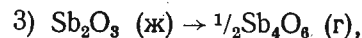
Теплота и изобарный потенциал возгонки и испарения  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Келли сообщает данные для возгонки и испарения [14]:



$\Delta H = 23800$  кал (Хинке [148] для  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  дает  $\Delta H_{\text{возг}} = 23660$  кал),  $\Delta Z^0 = 23800 - 21,44 T$ ,  $\Delta Z_{298}^0 = 17409$  кал/моль;



$\Delta H = 22410$  кал (Хинке [148] для  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  дает  $\Delta H_{\text{возг}} = 22040$  кал),  $\Delta Z^0 = 22410 - 19,79 T$ ,  $\Delta Z_{298}^0 = 16510$  кал/моль;



$\Delta H = 8910$  (по Хинке [148], та же величина),  $\Delta Z^0 = 8910 - 5,25 T$ ,  $\Delta Z_{298,1}^0 = 7350$  кал/моль.

Россини и др. [5] приводят величину  $\Delta H_{\text{исп}} = 8915$  кал/моль при  $1456^\circ\text{C}$ . Винклер [156] приводит  $H_{\text{исп}} = 13070$  кал/моль. Температура кипения для кубической модификации равна  $1425^\circ\text{C}$ .

Теплоемкость  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Истинная теплоемкость  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  приведена в табл. 122.

Таблица 122  
ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

| Температура      |                  | Теплоемкость           |                               | Год  | Автор              | Литературный источник |
|------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|------|--------------------|-----------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | удельная<br>кал/г·град | молекулярная<br>кал/моль·град |      |                    |                       |
| -263,16          | 10               | 0,000789               | 0,23                          | 1950 | Келли <sup>1</sup> | [32]                  |
| -248,16          | 25               | 0,00741                | 2,16                          |      |                    |                       |
| -223,16          | 50               | 0,0188                 | 5,50                          |      |                    |                       |
| -213,4           | 59,8             | —                      | 6,893                         |      |                    |                       |
| -210,0           | 63,2             | —                      | 7,189                         | 1930 | Андерсон           | [35]                  |
| -198,6           | 74,7             | —                      | 9,114                         |      |                    |                       |
| -190,6           | 82,6             | —                      | 10,06                         |      |                    |                       |
| -182,6           | 90,6             | —                      | 10,97                         |      |                    |                       |
| -176,0           | 97,2             | —                      | 11,64                         | 1950 | Келли              | [32]                  |
| -173,16          | 100              | 0,0412                 | 12,02                         |      |                    |                       |
| -164,5           | 108,7            | —                      | 13,11                         |      |                    |                       |
| -147,3           | 125,9            | —                      | 14,79                         |      |                    |                       |
| -135,8           | 137,4            | —                      | 15,76                         | 1930 | Андерсон           | [35]                  |
| -123,16          | 150              | 0,0576                 | 16,79                         |      |                    |                       |
| -120,9           | 152,3            | —                      | 16,97                         |      |                    |                       |

<sup>1</sup> Келли приводит усредненные данные относительно полученных Андерсоном.

Продолжение табл. 122

| Температура      |                  | Теплоемкость           |                               | Год  | Автор                           | Литературный источник |
|------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|------|---------------------------------|-----------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | удельная<br>кал/г·град | молекулярная<br>кал/моль·град |      |                                 |                       |
| -106,2           | 167,0            | —                      | 18,18                         | 1930 | Андерсон                        | [35]                  |
| -92,8            | 180,4            | —                      | 19,05                         |      |                                 |                       |
| -76,6            | 196,6            | —                      | 20,06                         |      |                                 |                       |
| -73,16           | 200              | 0,0696                 | 20,26                         |      |                                 |                       |
| -66,4            | 206,8            | —                      | 20,98                         | 1950 | Келли                           | [32]                  |
| -49,5            | 223,7            | —                      | 22,54                         |      |                                 |                       |
| -31,4            | 241,8            | —                      | 22,15                         |      |                                 |                       |
| -20,3            | 252,9            | —                      | 22,59                         |      |                                 |                       |
| -8,3             | 265,2            | —                      | 23,32                         | 1930 | Андерсон                        | [35]                  |
| 1,4              | 274,6            | —                      | 23,57                         |      |                                 |                       |
| 5,7              | 278,9            | —                      | 23,72                         |      |                                 |                       |
| 9,6              | 282,8            | —                      | 23,83                         |      |                                 |                       |
| 17,3             | 290,5            | —                      | 24,49                         | 1950 | Келли                           | [32]                  |
| 21,2             | 294,4            | —                      | 24,11                         |      |                                 |                       |
| 25               | 298,16           | —                      | 24,23                         |      |                                 |                       |
| 900              | 1173,16          | 0,118                  | 34,49                         |      |                                 |                       |
|                  |                  |                        |                               | 1957 | Крестовников, Венд-рих, Фейгина | [120]                 |

Келли [61] для истинной молярной теплоемкости приводит приближенное уравнение зависимости от температуры ( $298-929^\circ\text{K}$ ):

$$C_p = 19,1 + 17,1 \cdot 10^{-3}T.$$

То же уравнение приводят Брикке и Капустинский [11] и Кубашевский и Эванс [12]. Результаты вычисления теплоемкости по этому уравнению [120] приведены в табл. 123.

Таблица 123  
ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ  
ПО ДАННЫМ [120], кал/моль·град

| Темпе-<br>ратура<br>$^\circ\text{K}$ | $C_p$ | Темпе-<br>ратура<br>$^\circ\text{K}$ | $C_p$ | Темпе-<br>ратура<br>$^\circ\text{K}$ | $C_p$ | Темпе-<br>ратура<br>$^\circ\text{K}$ | $C_p$ |
|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| 273                                  | 23,77 | 450                                  | 26,80 | 650                                  | 30,21 | 850                                  | 33,64 |
| 300                                  | 24,13 | 500                                  | 27,65 | 700                                  | 31,07 | 900                                  | 34,49 |
| 350                                  | 25,08 | 550                                  | 28,50 | 750                                  | 31,99 | —                                    | —     |
| 400                                  | 25,94 | 600                                  | 29,96 | 800                                  | 32,78 | —                                    | —     |

Значения средней теплоемкости  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  по различным литературным данным приведены в табл. 124.

Таблица 124

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

| Температура |           |             |    | Теплоемкость             |                             | Год  | Автор   | Литературный источник |
|-------------|-----------|-------------|----|--------------------------|-----------------------------|------|---------|-----------------------|
| средняя     |           | пределы, °C |    | удельная<br>кал/г × град | молярная<br>кал/моль × град |      |         |                       |
| °C          | °K        | от          | до |                          |                             |      |         |                       |
| 18          | 291,2     | 17          | 19 | 0,0297*1                 | 27,02                       | 1865 | Нейман  | [157]                 |
| 57          | 330,2     | 15          | 99 | 0,09009*1                | 26,25                       | 1841 | Реньо   | [158]                 |
|             | Комнатная |             |    | —                        | 25,9*2                      | 1917 | Винклер | [156]                 |
|             | То же     |             |    |                          | 20,0*3                      |      |         |                       |

\*1 Сенармонтит. \*2 Твердая. \*3 Газ.

\*1 Сенармонтит. \*2 Твердая. \*3 Газ.

Энтропия  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . С помощью кривой теплоемкости Андерсон [159] нашел: экстраполированная от 0 до  $56,2^\circ \text{K}$   $S_{56,2}^\circ = 4,09$ , графическим интегрированием от 56 до  $298,1^\circ \text{K}$   $\Delta S_{298} = 25,35$ . Таким образом, для кубической  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $S_{298}^\circ = 29,4 \pm 0,4$  кал/град·моль. Брицке, Капустинский и др. [11], Кубашевский и Эванс [12] и Келли [71] приводят  $S_{298}^\circ = 29,4 \pm 0,6$  кал/град·моль.

Теплота образования  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Значение теплоты образования  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 125.

Таблица 125

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

| $-\Delta H_{298}^\circ$<br>кал/моль | Модификация     | Год  | Автор                                                    | Литературный источник |
|-------------------------------------|-----------------|------|----------------------------------------------------------|-----------------------|
| 166900                              | —               | 1882 | Томсен                                                   | [160]                 |
| 167400                              | —               | 1892 | Дитте, Метцнер                                           | [16]                  |
| 167400                              | —               | 1908 | Бильтц                                                   | [162]                 |
| 163000                              | —               | 1909 | Микстер                                                  | [163]                 |
| 167400                              | —               | 1927 | Симон, Талер                                             | [164]                 |
| 165355*                             | Призматическая  | 1884 | Гунтц                                                    | [165]                 |
|                                     |                 | 1838 | Дюлонг                                                   | [166]                 |
|                                     |                 | 1909 | Микстер                                                  | [163]                 |
| 166550                              | Октаэдрическая  | 1884 | Гунтц                                                    | [165]                 |
|                                     |                 | 1909 | Микстер                                                  | [163]                 |
| 153000                              | Орторомбическая | —    | Из данных по давлению пара Бобиньи [176] и Бильтца [177] | [11]                  |

Продолжение табл. 125

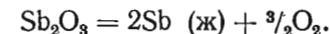
| $-\Delta H_{298}^\circ$<br>кал/моль   | Модификация                           | Год          | Автор                          | Литературный источник |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 165300 }<br>167000 }<br>167210 }      | »<br>»                                | 1884         | Гунтц                          | [165]                 |
|                                       |                                       | —            | Майер                          | [154]                 |
| Рекомендуемые                         |                                       |              |                                |                       |
| 164400 }<br>167200 }<br>167000±3000 } | Октаэдрическая }<br>Орторомбическая } | 1949         | Брицке, Капустинский           | [11]                  |
| 168400 }                              | Октаэдрическая }<br>Орторомбическая } | 1958<br>1952 | Кубашевский и Эванс<br>Россини | [12]<br>[5]           |

\* Критическая средняя по ICT, V, 180, 1929.

Давление диссоциации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Давление диссоциации определено тензиметрически как давление кислорода [164].

Температура, °K . . . . . 2400 2500 2600  
Давление диссоциации, мм рт. ст. 26,4 73,0 184

Изобарный потенциал диссоциации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Уравнение  $\Delta Z^\circ$  диссоциации составлено авторами [167] путем комбинирования уравнения  $\Delta Z^\circ$ , восстановления  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  окисью углерода (уравнение Ватанабе [168]) и  $\Delta Z^\circ$  диссоциации  $\text{CO}_2$  (по Льюису и Рэндалу):



$$\Delta Z^\circ = +169069 + 15,286T \lg T - 0,00277T^2 - 0,060T^3 - 10,203T,$$

при  $1000^\circ \text{C}$   $\Delta Z^\circ = 210899$ , отсюда  $\lg P_{\text{O}_2} = 11,58$  (ат).

По этому уравнению изобарный потенциал диссоциации растет с температурой до  $1000^\circ \text{C}$  и выше. Очевидно, что этот маловероятный результат является следствием ошибочности уравнения Ватанабе [168].

Изобарный потенциал образования  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Измерив электродвижущую силу цепи  $\text{Sb}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв}), \text{HCl}_4|\text{H}_2$ , Шуман [169] вычислил для  $2\text{Sb(тв)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$ .  $\Delta Z^\circ = -148610$  кал/моль.

Робертс и Фенвик [155] из э. д. с. для цепи



определили  $\Delta Z^\circ = -149690 \pm 200$  кал/моль образования  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (куб.). Эта величина предпочтительнее данных Шумана.

Из рекомендуемых в справочнике величин теплового эффекта  $\Delta H_{298} = -167600$  кал и энтропии при  $25^\circ\text{C}$  для  $2\text{Sb(тв)}$   $S = 21,8$  кал/град·моль; для  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (куб.)  $S = 29,4$  кал/град·моль; для  $\frac{3}{2}\text{O}_2\text{S} = 73,5$  кал/град·моль получаем

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -167600 - 298,2(29,4 - 93,5) = -148500 \text{ кал/моль.}$$

Все три результата удовлетворительно совпадают. Россия [5] рекомендует  $-149000$  кал/моль.

### Двуокись сурьмы $\text{SbO}_2$ ( $M = 153,75$ )

Кубашевский и Эванс [12] приводят некоторые данные по неустойчивой, разлагающейся до плавления двуокиси сурьмы  $\text{SbO}_2$ : энтальпия образования  $\Delta H_{298} = -96,0 \pm 6,0$  кал/моль энтропия образования  $S_{298} = -15,2 \pm 0,4$  кал/град·моль. Уравнение истинной молекулярной теплоемкости  $\text{SbO}_2$ :

$$C_p = 11,3 + 16,2 \cdot 10^{-3}T \quad (\pm 5\%, 298 - 1198^\circ\text{K}).$$

### Четырехокись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ( $M = 307,5$ )

Плотность  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Величины плотности  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  из различных литературных источников приведены в табл. 126.

Таблица 126

ПЛОТНОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Температура<br>°C | Модификация, вид,<br>состояние | Год  | Автор     | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|-----------|--------------------------|
| 6,7                            | —                 | Прокаленная                    | 1832 | Карстен   | [170]                    |
| 4,08                           | —                 | —                              | 1845 | Дуфренуа  | [171]                    |
| 4,07                           | —                 | —                              | 1845 | Плейфейр, | [172]                    |
|                                |                   |                                |      | Джоуль    |                          |
| 6,642                          | —                 | Прокаленная                    | 1917 | Винклер   | [156]                    |
|                                |                   | до 740—830 °C                  |      |           |                          |
| 5,99—7,50                      | 25                | Прокаленная                    | 1927 | Симон     | [145]                    |
| 7,5                            | —                 | —                              | 1927 | Делингер, | [173]                    |
|                                |                   |                                |      | Глокер    |                          |

Зависимость плотности  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  от продолжительности прокаливания при температуре  $840^\circ\text{C}$ :

|                              |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Продолжительность, ч         | 1    | 2    | 48   | 66   | 79   | 96   | 100  | 150  |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 5,99 | 6,21 | 6,65 | 6,71 | 6,73 | 7,26 | 7,50 | 7,50 |

Теплоемкость  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Величины истинной теплоемкости  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  по некоторым литературным источникам приводятся в табл. 127.

Таблица 127

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 

| Температура |       | Теплоемкость           |                               | Год  | Автор    | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------|-------------------------------|------|----------|-----------------------|
| °C          | °K    | удельная<br>кал/г·град | молекулярная<br>кал/моль·град |      |          |                       |
| —283,16     | 10,0  | 0,000846*              | 0,26                          | 1950 | Келли    | [32]                  |
| —248,16     | 25,0  | 0,00751*               | 2,31                          |      |          |                       |
| —223,16     | 50,0  | 0,0179*                | 5,49                          |      |          |                       |
| —213,4      | 59,8  | —                      | 6,942                         |      |          |                       |
| —202,4      | 70,8  | —                      | 7,756                         |      |          |                       |
| —200,4      | 72,8  | —                      | 8,317                         | 1930 | Андерсон | [35]                  |
| —195,9      | 77,3  | —                      | 9,157                         |      |          |                       |
| —193,1      | 80,1  | —                      | 9,061                         |      |          |                       |
| —187,6      | 85,6  | —                      | 9,723                         |      |          |                       |
| —182,6      | 90,6  | —                      | 10,02                         |      |          |                       |
| —178,8      | 94,4  | —                      | 11,02                         | 1950 | Келли    | [32]                  |
| —173,16     | 100,0 | 0,0362*                | 11,16                         |      |          |                       |
| —173,1      | 100,0 | —                      | 11,00                         |      |          |                       |
| —169,5      | 103,7 | —                      | 11,51                         |      |          |                       |
| —168,9      | 104,3 | —                      | 11,83                         |      |          |                       |
| —164,2      | 109,0 | —                      | 12,41                         | 1930 | Андерсон | [35]                  |
| —158,4      | 114,8 | —                      | 13,25                         |      |          |                       |
| —157,5      | 115,7 | —                      | 13,64                         |      |          |                       |
| —154,4      | 118,6 | —                      | 13,75                         |      |          |                       |
| —150,6      | 122,6 | —                      | 14,72                         |      |          |                       |
| —150,1      | 123,1 | —                      | 14,17                         | 1950 | Келли    | [32]                  |
| —141,9      | 131,3 | —                      | 14,11                         |      |          |                       |
| —138,7      | 134,5 | —                      | 15,50                         |      |          |                       |
| —129,4      | 143,8 | —                      | 16,57                         |      |          |                       |
| —123,16     | 150   | 0,0562*                | 17,27                         |      |          |                       |
| —120,1      | 153,1 | —                      | 17,44                         | 1930 | Андерсон | [35]                  |
| —107,6      | 165,6 | —                      | 18,74                         |      |          |                       |
| —100,5      | 172,7 | —                      | 19,37                         |      |          |                       |
| —79,5       | 193,7 | —                      | 21,37                         |      |          |                       |
| —73,16      | 200   | 0,0707*                | 21,75                         |      |          |                       |
| —72,3       | 200,9 | —                      | 21,74                         | 1950 | Келли    | [32]                  |
| —63,5       | 209,7 | —                      | 22,20                         |      |          |                       |
| —47,1       | 226,1 | —                      | 23,94                         |      |          |                       |
| —43,9       | 229,3 | —                      | 23,70                         |      |          |                       |
| —25,4       | 247,8 | —                      | 28,84                         | 1930 | Андерсон | [35]                  |
| —16,8       | 256,4 | —                      | 25,23                         |      |          |                       |
| —6,3        | 266,9 | —                      | 26,01                         |      |          |                       |
| —1,3        | 271,9 | —                      | 26,10                         |      |          |                       |
| —5,6        | 278,8 | —                      | 26,50                         |      |          |                       |
| —11,7       | 284,9 | —                      | 27,17                         | 1841 | Реньо    | [158]                 |
| —           | —     | 0,0951                 | 29,25                         |      |          |                       |
| —           | —     | —                      | 28                            |      |          |                       |
| —           | —     | —                      | 27,4                          |      |          |                       |
| —           | —     | —                      | 27,39                         |      |          |                       |
| —           | —     | —                      | —                             | 1917 | Винклер  | [156]                 |
| —           | —     | —                      | —                             | 1952 | Россия   | [5]                   |
| —           | —     | —                      | —                             | 1950 | Келли    | [32]                  |

\* Пересчитано.

Келли [61] приводит уравнение зависимости средней молярной теплоемкости от температуры на основании данных Реньо [158]. Брикке и Капустинский [11] приводят те же данные для  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (тв):

$$\bar{C}_p = 22,6 + 16,2 \cdot 10^{-3}T \text{ (приблизленно) } (298-1198^\circ \text{K}),$$

откуда для истинной теплоемкости [120] получено уравнение

$$C_p = 22,6 + 32,4 \cdot 10^{-3}T.$$

Результаты, вычисленные по этому уравнению его авторами [120], приведены в табл. 128.

Таблица 128

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ  
ПО ДАННЫМ [120], кал/град·моль

| Температура, °K | $C_p$ | Температура, °K | $C_p$ | Температура, °K | $C_p$ | Температура, °C | $C_p$ |
|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| 273             | 31,44 | 500             | 38,80 | 750             | 46,90 | 1000            | 55,00 |
| 300             | 32,32 | 550             | 40,42 | 800             | 48,52 | 1050            | 56,62 |
| 350             | 33,94 | 600             | 42,04 | 850             | 50,14 | 1100            | 58,24 |
| 400             | 35,56 | 650             | 43,66 | 900             | 51,76 | 1150            | 59,86 |
| 450             | 37,18 | 700             | 45,28 | 950             | 53,98 | —               | —     |

Энтальпия  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Величины энтальпии  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  в зависимости от температуры приведены в табл. 129.

Таблица 129

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , кал/моль

| Температура, °K | $H_T - H_0^\circ$ | Температура, °K | $H_T - H_0^\circ$ | Температура, °K | $H_T - H_0^\circ$ | Температура, °K | $H_T - H_0^\circ$ |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| 273             | 8590              | 500             | 19400             | 750             | 35180             | 1000            | 55000             |
| 300             | 9700              | 550             | 22230             | 800             | 38370             | 1050            | 59400             |
| 350             | 11880             | 600             | 25230             | 850             | 42610             | 1150            | 64060             |
| 400             | 14220             | 650             | 28980             | 900             | 46580             | 1150            | 68680             |
| 450             | 16730             | 700             | 31700             | 950             | 50700             | 1200            | 73790             |

Энтропия  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Андерсон [35] на основании своих экспериментальных данных для  $C_p$  получил:

$S_{56,2^\circ} = 4,31 \text{ кал/град·моль}$ , экстраполировано  $(0-56,2)^\circ \text{K}$ ,  
 $\Delta S = 26,04 \text{ кал/град·моль}$ , графически  $(56,2-298,1)^\circ \text{K}$ .

Россини [5] и Кубашевский и Эванс [12] приводят величину  $S_{298,1^\circ} 30,3 \pm 0,5 \text{ кал/град·моль}$ . Брикке и Капустинский [11] и Келли [71] предлагают  $30,4 \pm 0,7 \text{ кал/град·моль}$ .

Теплота образования  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Теплота образования  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  по различным литературным данным приведена в табл. 130.

Таблица 130

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$

| Теплота образования<br>$-\Delta H_{298}^\circ$<br>кал/моль | Реакция                                 | Год  | Автор                | Литературный источник |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------|----------------------|-----------------------|
| 192650                                                     | $2\text{Sb} + 2\text{O}_2$              | 1896 | Бильтц               | [174]                 |
| 25250                                                      | $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ |      |                      |                       |
| 209800                                                     | $2\text{Sb} + 2\text{O}_2$              |      |                      |                       |
| 46800                                                      | $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ | 1909 | Микстер              | [163]                 |
| 89700                                                      | $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$   |      |                      |                       |
| 195290                                                     | $2\text{Sb} + 2\text{O}_2$              | 1917 | Винклер              | [156]                 |
| 27890                                                      | $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ |      |                      |                       |
| 213000                                                     | $\text{Sb} + \text{Na}_2\text{O}_2$     | 1927 | Симон и Талер        | [164]                 |
| 52890                                                      | $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$   |      |                      |                       |
| 190800                                                     | Для $\text{Sb}_2\text{O}_4$ (кр.)       | 1949 | По данным Микстера   | [11]                  |
| 214000                                                     | —                                       | 1949 | Брикке, Капустинский | [11]                  |
| 192000                                                     | —                                       | 1889 | Майер                | [27]                  |
|                                                            |                                         | 1952 | Россини              | [5]                   |
|                                                            |                                         | 1958 | Кубашевский, Эванс   | [12]                  |

Давление диссоциации  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Декстер [175] показал, что  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  при сильном красном калении не разлагается в течение многих часов. Карнелли и Уокер [132] не наблюдали разложения при  $775^\circ \text{C}$ . Бильтц [174] дал температуру разложения  $1068^\circ \text{C}$ . Симон и Талер измерили давление диссоциации  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  статически, как давление кислорода над смесью  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Результаты их исследования приведены в табл. 131.

Таблица 131

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$

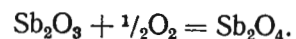
| Температура |        | $P$<br>мм рт. ст.              | $\lg P$ | Год  | Автор         | Литературный источник |
|-------------|--------|--------------------------------|---------|------|---------------|-----------------------|
| °C          | °K     |                                |         |      |               |                       |
| 820         | 1093,2 | $12 \cdot 10^{-11} \text{ ат}$ | 9,959*  | 1917 | Винклер       | [156]                 |
| 930         | 1203,2 |                                | 1,288*  |      |               |                       |
| 1080        | 1353,2 |                                | 2,139*  | 1927 | Симон и Талер | [164]                 |
| 1110        | 1383,2 |                                | 2,352*  |      |               |                       |

\* Пересчитано.

Теплота и изобарный потенциал образования  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Теплота образования из  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$  по реакции  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_4$   $\Delta H_{298}^\circ = -26570$  кал/моль (среднее из данных Бильтца [174] и Симона и Талера [164]). По Микстеру [163],  $\Delta H_{298}^\circ = -23400$  кал/г. Энтропия образования при  $25^\circ\text{C}$  равна

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_4) - S_{298}(\text{Sb}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2}S_{298}(\text{O}_2) = 23,1 \text{ кал/г.}$$

Изобарный потенциал образования  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ :



$$\Delta Z_{298} = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \begin{cases} = -19680 \text{ кал/моль (Бильтц и Симон и Талер)} \\ = -16510 \text{ кал/моль (Микстер).} \end{cases}$$

Россини [5] для образования  $\text{Sb}_2\text{O}_{4\text{крист}}$  приводит

$$\Delta Z_{298}^\circ = -188000 \text{ кал/моль.}$$

Отсюда для указанной выше реакции

$$\Delta Z_{298}^\circ = -39000 \text{ кал/моль.}$$

### Пятиокись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ( $M = 323,5$ )

Индивидуальность  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  установлена, но этот окисел не проявляется на диаграмме плавкости системы  $\text{Sb}-\text{O}$ , возмож-

Таблица 132  
Плотность  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Состояние                                  | Метод                         | Год  | Автор                | Литератур-<br>ный источник |
|--------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|------|----------------------|----------------------------|
| 3,78                           | —                                          | —                             | 1845 | Плейфейр<br>и Джоуль | [172]                      |
| 5,41                           | Прока-<br>ленная<br>до $840^\circ\text{C}$ | —                             | 1927 | Симон                | [176]                      |
| 7,86                           | —                                          | Рентге-<br>носко-<br>пический |      |                      |                            |

но, из-за термической диссоциации. Он обладает кубической структурой с  $a = 10,22 \text{ \AA}$ .

Плотность  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Значения плотности  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  приведены в табл. 132.

Теплоемкость  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Келли [32] приводит данные по истинной теплоемкости  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (кр), экстраполированные в области низких температур, исходя из экспериментальных

данных Андерсона [35]:

|                                |        |        |        |       |       |       |        |
|--------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Температура, $^\circ\text{K}$  | 10     | 25     | 50     | 100   | 150   | 200   | 298,16 |
| Теплоемкость,<br>кал/град·моль | (0,08) | (1,03) | (3,94) | 12,67 | 18,48 | 22,73 | 28,11  |

Давление диссоциации  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Величины давления диссоциации  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  приведены в табл. 133.

Энтропия  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Андерсон [35] на основании своих экспериментальных данных установил:

$$S_{56,23}^\circ = 2,54 \text{ (экстраполировано при } 0-56,23^\circ\text{K)}$$

$$\Delta S = 27,32 \text{ (графически при } 86,23-298^\circ\text{K}).$$

$$S_{298}^\circ = 29,9 \pm 1,0 \text{ э. е.}$$

Брицке и Капустинский [11] и Кубашевский и Эванс [12] для кубической структуры приводят значение энтропии  $S_{298}^\circ = 29,9 \pm 1,2 \text{ э. е.}$

Теплота образования  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Величина теплоты образования  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  по различным литературным источникам приведена в табл. 134.

Таблица 134  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

| Теплота образования      |                   | Год  | Автор                | Литератур-<br>ный источник |
|--------------------------|-------------------|------|----------------------|----------------------------|
| молекулярная<br>кал/моль | удельная<br>кал/г |      |                      |                            |
| 205650                   | —                 | 1896 | Бильтц               | [174]                      |
| 38250                    |                   |      |                      |                            |
| 13000                    |                   |      |                      |                            |
| 229360                   | —                 | 1925 | Микстер              | [177]                      |
| 66600                    |                   |      |                      |                            |
| 19800                    |                   |      |                      |                            |
| 210325                   | —                 | 1927 | Симон и Талер        | [178]                      |
| 42925                    |                   |      |                      |                            |
| 15035                    |                   |      |                      |                            |
| 235700                   | 726               | —    | По данным Микстера   | [11]                       |
| 230000                   | 711               | 1949 | Брицке, Капустинский | [11]                       |
| 234400                   | 724               | 1952 | Россини              | [5]                        |
| $215000 \pm 15000$       | $664 \pm 46$      | 1958 | Кубашевский и Эванс  | [12]                       |

Изобарный потенциал образования  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Был определен [167] (вычисление, аналогичное для  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) для реакции  $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_5$  при  $298^\circ\text{K}$ :

$$\Delta Z_{298}^0 = Q_p - T\Delta S = -19\,800 + 7571 = -12\,230 \text{ кал/моль.}$$

Для  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_5$

$$\Delta Z_{298} = -66\,600 + 298,1 \cdot 47,5 = -52\,440 \text{ кал/моль.}$$

Россини [5] для реакции  $2\text{Sb} + 2\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_5$  приводит  $\Delta Z_{298}^0 = -200\,500 \text{ кал/моль.}$

### Тринадцатикись сурьмы $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ( $M = 938,49$ )

Индивидуальность  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  установлена неокончательно. Симметрия —  $D_{4h}^{19}$ ,  $a = 10,22$ ,  $c = 3 \cdot 10,22$ .

Таблица 135  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИИАЦИИ  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$   
[176]

| Температура      |                  | Давление кислорода<br>мм рт. ст. |
|------------------|------------------|----------------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                                  |
| 630              | 903,2            | 21,7                             |
| 670              | 943,2            | 54,4                             |
| 780              | 1003,2           | 232                              |

Давление диссоциации  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . Величины давления диссоциации  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  статическим методом определили Симон и Талер [176]. Их данные приведены в табл. 135.

Теплота образования  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . Величины, полученные Симоном и Талером (см. [11]), дают для реакции  $3\text{Sb}_2\text{O}_5 (\text{кр}) = \text{Sb}_6\text{O}_{13} (\text{кр}) + \text{O}_2 (\text{г})$   $\Delta H_{673} = 25500 \text{ кал}$  и

для реакции  $2\text{Sb}_6\text{O}_{13} (\text{кр}) = 6\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 (\text{г})$   $\Delta H_{1003} = -39300 \text{ кал/моль}$ . Эти значения дают для  $\text{Sb}_6\text{O}_{13} (\text{кр})$  соответственно  $\Delta H^0 = -664500$  и  $-658700 \text{ кал/моль}$ . Для тех же самых реакций Майер (см. [11]) нашел  $\Delta H_{298} = 40530$  и  $31060 \text{ кал/моль}$ . Отсюда соответственно  $\Delta H^0 = -649500$  и  $-650400 \text{ кал/моль}$ .

Россини [5] рекомендует для теплоты образования  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  из элементов величину  $\Delta H_{298} = -670000 \text{ кал/моль}$ . Брицке и Капустинский [11] предлагают  $-650000 \text{ кал/моль}$ .

### § 9. СУЛЬФИДЫ СУРЬМЫ

1.  $\text{Sb}_2\text{S}_2$ . Фарадей [75] предполагал, что по аналогии с  $\text{As}_2\text{S}_2$  существует и  $\text{Sb}_2\text{S}_2$ . Унгер [76] безуспешно пытался выделить этот сульфид.

2.  $\text{Sb}_2\text{S}_2$  — хорошо известный сульфид красного (оранжевого), черного, фиолетового и коричневатого цвета.

3.  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  — красный кристаллический порошок, получаемый различными путями из растворов; химическая индивидуальность его не доказана и физические константы не измерены [77—80].

4.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  — темно-коричневый, желтовато-коричневый или оранжево-красный порошок, разлагающийся выше  $120^\circ\text{C}$  (по Курри [80], сначала на  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  и S), при сушке на воздухе при  $100$ — $110^\circ\text{C}$  заметно окисляется [81], физические константы его неизвестны; восстановление  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  водородом отмечено Хефтером [82], разложение хлором — Пагенштехером [83]; хорошо известны производные  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  — сульфантимонаты.

5.  $\text{Sb}_4\text{S}_6$  — кристаллическое вещество, сублимирующее [11].

### Сернистая сурьма $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ( $M = 339,692$ )

Кристаллическая структура  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Цвет и отчасти физические свойства  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  сильно зависят от метода получения; известна лишь одна кристаллическая модификация — ромбическая, соответствующая минералу антимониту или стибниту. Черный  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  имеет кристаллическую структуру типа  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Параметры решетки: тип  $D_{5h}$ , симметрия  $D_{2h}^{16}$ . В ячейке — 4 молекулы:  $a = 11,3 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,5 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,9 \text{ \AA}$  [12]. По Ормонту (1950 г.),  $a = 11,20 \pm 2 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,28 \pm 2 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,83 \pm 2 \text{ \AA}$ ; Плотность разновидностей сульфида  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  представлена в табл. 136.

Таблица 136  
ПЛОТНОСТЬ СУЛЬФИДА  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Температура<br>$^\circ\text{C}$ | Модификация,<br>вид или состояние       | Год           | Автор             | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|---------------|-------------------|--------------------------|
| 4,603                          | —                               | —                                       | 1831          | Нейман            | [84]                     |
| 4,752                          | —                               | Аморфная                                | 1832          | Карстен           | [85]                     |
| 4,15                           | —                               | Аморфная плавлен-<br>ная                | 1834          | Фон Фукс          | [86]                     |
| 4,67                           | —                               | Кристаллическая                         | 1953          | Розе              | [87]                     |
| 4,467                          | —                               | Аморфная                                |               |                   |                          |
| 4,624                          | —                               | Стибнит                                 | 1874          | Шредер            | [88]                     |
| 4,323                          | 2—3                             | Красная сушка до<br>$200^\circ\text{C}$ | 1880          | Кук               | [89]                     |
| 5,01                           | —                               | Кристаллическая                         | 1886          | Дитте             | [90]                     |
| 4,52—4,75                      | —                               | Стибнит                                 | 1888          | Кларк             | [91]                     |
| 4,120                          | —                               | Красная                                 | 1904—<br>1910 | Кретьен<br>Гиншан | [92]                     |
| 4,652                          | —                               | Черная                                  |               |                   |                          |
| 4,254                          | —                               | Серая                                   |               |                   |                          |
| 4,278                          | —                               | »                                       |               |                   |                          |
| 4,659                          | 0                               | Насыщенная метал-<br>лической сурьмой   | 1909          | Зани              | [93]                     |
| 4,63                           | 13                              |                                         |               |                   |                          |
| 3,84                           | 643                             |                                         |               |                   |                          |
| 3,82                           | 1116                            |                                         |               |                   |                          |
| 4,1205                         | —                               | Осажденная оран-<br>жево-красная        | 1909          | Зани              | [93]                     |
| 4,2906                         | —                               | Серо-черная                             | 1909          |                   |                          |

Температура плавления  $Sb_2S_3$ . Значения температуры плавления  $Sb_2S_3$  по различным данным приведены в табл. 137.

Таблица 137

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

| Температура |         | Модификация<br>вид, состояние | Год  | Автор                  | Литературный<br>источник |
|-------------|---------|-------------------------------|------|------------------------|--------------------------|
| °C          | °K      |                               |      |                        |                          |
| 513—523     | 786—796 | Стибнит                       | 1897 | Гусак                  | [91]                     |
| 540         | 813     | Искусственный                 | 1906 | Кретъен, Гиншан        | [92]                     |
| 540         | 813     | Стибнит                       | 1909 | Фридрих                | [98]                     |
| 546         | 819     | —                             | 1912 | Егер, Клоостер         | [99]                     |
| 548         | 821     | —                             | 1912 | Кверсай                | [100]                    |
| 550         | 823     | —                             | 1913 | Пелабон                | [101]                    |
| 546—551     | 819—824 | Стибнит                       | 1915 | Боргстром              | [102]                    |
| 494         | 767     | Искусственный                 | 1919 | Такахаша               | [103]                    |
| 549         | 822     | »                             | 1919 | Конно                  | [104]                    |
| 546         | 819     | —                             | 1928 | Боргстром              | [102]                    |
| 554         | 827     | —                             | 1930 | Брицке и Зайцев        | [105]                    |
| 546         | 819     | —                             | 1936 | Келли                  | [13]                     |
| 546         | 819     | —                             | 1958 | Кубашевский и<br>Эванс | [12]                     |
| 548         | 821     | —                             | 1960 | Келли                  | [61]                     |
| 546         | 819     | Черный                        | 1942 | Веселовский            | [106]                    |

Давление насыщенного пара  $Sb_2S_3$ . Давление насыщенного пара  $Sb_2S_3$  приведено в табл. 138 и 139.

Таблица 138

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  
 $Sb_2S_3$  (тв) [106]

| Температура |       | Давление<br>насыщенного<br>пара<br>мм рт. ст. |
|-------------|-------|-----------------------------------------------|
| °C          | °K    |                                               |
| 451,8       | 725,0 | 0,00125                                       |
| 480,0       | 753,2 | 0,00467                                       |
| 500,3       | 773,5 | 0,0115                                        |
| 508         | 781,2 | 0,0144—0,0212<br>(5 опытов)                   |
| 527,7       | 800,9 | 0,0371—0,0486<br>(3 опыта)                    |
| 534,3       | 807,5 | 0,0451—0,0445<br>(2 опыта)                    |
| 546         | 819,2 | 0,0746<br>(экстрапол)                         |

Таблица 139

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  
 $Sb_2S_3$  (ж) [109]

| Температура |        | Давление<br>насыщенного<br>пара<br>мм рт. ст. |
|-------------|--------|-----------------------------------------------|
| °C          | °K     |                                               |
| 760         | 1033,2 | 9                                             |
| 795         | 1068,2 | 13                                            |
| 805         | 1078,2 | 21                                            |
| 834         | 1107,2 | 20                                            |
| 844         | 1117,2 | 24                                            |
| 853         | 1126,2 | 26                                            |
| 856         | 1129,2 | 35                                            |
| 873         | 1146,2 | 45                                            |
| 869         | 1162,2 | 57                                            |
| 914         | 1187,2 | 107                                           |
| 952         | 1225,2 | 127                                           |

Брицке и Зайцев [109] измеряли температуры кипения в атмосфере азота при разрежении. Графическая экстраполяция дает точку кипения  $Sb_2S_3$  1090° С. Леман [110] измерял давление пара методом потока. Кретъен и Гиншан [111] ранее установили точку кипения 1080° С. Веселовский [106] использовал метод эффузии Кнудсена для давления пара твердого  $Sb_2S_3$ . По его данным,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 12,546 - \frac{11200}{T} (\pm 5\%).$$

Теплоемкость  $Sb_2S_3$ . Путем термодинамических расчетов на основе своих данных Веселовский [106] составил уравнение для давления пара жидкого  $Sb_2S_3$ :

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{11978}{T} - 9,03 \lg T + 39,82.$$

Величины теплоемкости приведены в табл. 140 и 141.

Таблица 140

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $Sb_2S_3$ 

| Температура |     | Теплоемкость             |                             | Год  | Автор              | Литературный<br>источник |
|-------------|-----|--------------------------|-----------------------------|------|--------------------|--------------------------|
| °C          | °K  | удельная<br>кал/г · град | молярная<br>кал/моль · град |      |                    |                          |
| —           | —   | 0,0877—0,0907            | 29,79—30,81                 | 1831 | Нейман             | [84]                     |
| —           | —   | 0,08403                  | 28,55                       | 1836 | Реньо              | [112]                    |
| 500         | 773 | 0,220                    | —                           | 1906 | Гиншан,<br>Кретъен | [111]                    |
| 582         | 855 | 0,263                    |                             |      |                    |                          |

Таблица 141

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $Sb_2S_3$ 

| Средняя температура |          | Пределы °C |       | Теплоемкость             |                             | Год     | Автор     | Литературный<br>источник |
|---------------------|----------|------------|-------|--------------------------|-----------------------------|---------|-----------|--------------------------|
| °C                  | °K       | от         | до    | удельная<br>кал/г · град | молярная<br>кал/моль · град |         |           |                          |
| (—135)              | (137,15) | —188,7     | —82,0 | 0,0627                   | 21,30                       | 1912    | Рассел    | [115]                    |
| (—37)               | (236,15) | —73,6      | 0     | 0,0800                   | 27,18                       |         |           |                          |
| (—25)               | (248,15) | —45,8      | —3,7  | 0,0850                   | 28,88                       |         |           |                          |
| (260)               | (533)    | 20         | 500   | 0,0816                   | 27,72                       | 1906    | Гиншан    | [111]                    |
| 50                  | (323)    | 0          | 100   | 0,0907                   | 30,81                       | 1864/65 | Нейман    | [116]                    |
| 10                  | (283)    | 5          | 15    | 0,1286                   | 43,68                       | 1840    | Де ля Рив | [117]                    |

Зависимость теплоемкости  $Sb_2S_3$  от температуры выражается уравнениями:

$$1) C_p = 1,69 + 1,40 \cdot 10^{-3}T + 7,00 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$2) C_p = 2,51 + 3,99 \cdot 10^{-3}T + 1,02 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (\text{от } -188,4 \text{ до } +500^\circ \text{C}).$$

Первое уравнение составлено на основании данных Рассела [115] при  $4-45,7^\circ \text{C}$  и от  $-83,2$  до  $-188,4^\circ \text{C}$ , а также Кретьена и Гиншана [111] при  $20-500^\circ \text{C}$ .

Зависимость мольной истинной теплоемкости от температуры для кристаллического сульфида сурьмы на основе данных Реньо [113, 114] в справочниках Брицке и Капустинского [11], Кубашевского и Эванса [12] и Келли [61] приводится следующее уравнение

$$C_p = 24,2 + 13,2 \cdot 10^{-3}T \quad (298 - 821^\circ \text{K}).$$

Результаты расчетов по этому уравнению приведены в табл. 142.

Таблица 142

ЗНАЧЕНИЕ МОЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ  $Sb_2S_3$ ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАСЧЕТА,  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$

| Температура<br>$^\circ \text{K}$ | $C_p$ | Температура<br>$^\circ \text{K}$ | $C_p$ | Температура<br>$^\circ \text{K}$ | $C_p$ |
|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| 273                              | 27,80 | 450                              | 30,14 | 650                              | 32,78 |
| 300                              | 28,16 | 500                              | 30,80 | 700                              | 33,44 |
| 350                              | 28,82 | 550                              | 31,46 | 750                              | 34,10 |
| 400                              | 29,48 | 600                              | 32,12 | 800                              | 34,76 |

Теплота плавления  $Sb_2S_3$ . Пелабон [107] нашел  $\lambda = 17,5 \text{ кал/г}$ ; Брицке, Капустинский и др. [11] предлагают  $11200 \text{ кал/г-моль} \cdot \text{град}$  (для  $Sb_4S_6$ ), Келли [13] приводит для  $Sb_2S_3$  при  $547^\circ \text{C}$  величину  $5600 \text{ кал/г-моль} \cdot \text{град}$ . Веселовский [106] нашел, что теплота плавления составляет  $6920 \text{ кал/г-моль} \cdot \text{град}$ .

Теплота испарения  $Sb_2S_3$ . В точке нормального кипения  $\Delta H_{1418^\circ \text{K}} = 14650 \pm 100 \text{ кал/г-моль}$  [106].

Зависимость теплоты испарения от температуры выражается уравнением [106]

$$\Delta H_{\text{исп}} = 27400 - 9T.$$

Теплота возгонки  $Sb_2S_3$ . При нагревании в вакууме при  $530^\circ \text{C}$   $Sb_2S_3$  очень легко перегоняется. На воздухе  $Sb_2S_3$  перегоняется с разложением [94]. Сульфид сурьмы улетучивается уже при обыкновенной температуре [95]. По данным [96], температура возгонки  $380^\circ \text{C}$ .

Из уравнения для давления пара [106] в тройной точке  $546^\circ \text{C}$   $\Delta H_{\text{возг}} = 25620 \text{ кал/г-моль}$ .

Теплота превращения  $Sb_2S_3$ . Бертелло [118] сравнивал теплоты растворения в  $\text{Na}_2\text{S} \cdot aq$  черной кристаллической модификации  $Sb_2S_3$ , полученной при возгонке, и красной аморфной, полученной путем растворения черной  $Sb_2S_3$  и немедленного осаждения соляной кислотой. Полученная теплота превращения равна нулю.

Кретьен и Гиншан [119] из теплот растворения нашли теплоты превращения: фиолетовой модификации (возгон) в черную, равной  $4,3 \text{ кал/г-моль}$ , осажденной и промытой красной модификации в черную, равной  $5,6 \text{ кал/г-моль}$ . Они заметили также, что красная модификация не имеет отчетливых термических свойств, последние зависят от способа получения и всей предыстории препарата. Ими получена также октаэдрическая форма, устойчивая при высокой температуре.

Изобарный потенциал испарения  $Sb_2S_3$ . Для изобарного потенциала испарения  $Sb_2S_3$  Веселовский [106] дает уравнение  $\Delta Z^0 = 27400 + 20,67 T \lg T - 84,49 T$ .

Энтальпия  $Sb_2S_3$ . По уравнению теплоемкости трисульфида сурьмы Крестовниковым, Вендрих и Фейгиной [120] получено уравнение энтальпии:

$$H_T - H_{298} = H_p = 24,2T + 6,6 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтропия  $Sb_2S_3$ . По данным Кубашевского и Эванса, энтропия  $Sb_2S_3$  равна:  $S_{298} = 30,3 \pm 4,0$  [12]. По Келли [71],  $S_{298}^0 (\text{тв}) = 39,6 \pm 2,0$  (из  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta Z_{298}^0$  образования).

Теплота образования  $Sb_2S_3$ . Величины теплоты образования  $Sb_2S_3$  приведены в табл. 143.

Таблица 143

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $Sb_2S_3$

| Теплота образования<br>$\Delta H_{298}^0$<br>$\text{кал/г-моль}$ | Метод        | Модификация,<br>вид, состояние | Год  | Автор               | Литературный источник |
|------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------|------|---------------------|-----------------------|
| 35604                                                            | Из элементов | —                              | 1887 | Бертелло            | [121]                 |
|                                                                  |              |                                | 1902 | Пелабон             | [122]                 |
|                                                                  |              |                                | 1929 | Еллинек и Цаковский | [123]                 |
| 31541*                                                           | Из элементов | —                              | 1887 | Бертелло            | [121]                 |
|                                                                  |              |                                | 1884 | Гиншан и Кретьен    | [124]                 |
| 31525*                                                           | Из элементов | —                              | 1887 | Бертелло            | [122]                 |
|                                                                  |              |                                | 1884 | Гиншан и Кретьен    | [124]                 |

Продолжение табл. 143

| Теплота образования $-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кал/г-моль | Метод                                  | Модификация вид, состояние              | Год  | Автор                 | Литературный источник |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| 57860                                                      | Из констант равновесия $Sb_2S_3 + H_2$ | —                                       | 1930 | Бричке и Капустинский | [125]                 |
| 34400                                                      | —                                      | Красный                                 | 1887 | Бертелло              | [122]                 |
| 32600                                                      | —                                      | Красный, сушеный при низкой температуре | 1937 | Келли                 | [126]                 |
| 33900                                                      | —                                      | Фиолетовый                              | 1949 | Бричке и Капустинский | [11]                  |
| 38200                                                      | —                                      | Черный                                  |      |                       |                       |
| 35800                                                      | Из теплот реакций                      | Кристаллич. (желт.)                     | 1949 | Бричке и Капустинский | [11]                  |
| 35200                                                      | То же, из других реакций               | То же                                   |      |                       |                       |
| 35700                                                      | —                                      | Кристаллический оранжевый осадок        | 1949 | Бричке и Капустинский | [11]                  |
| 31500                                                      | —                                      | Кристаллический фиолетовый возгон       | 1949 | Бричке и Капустинский | [11]                  |
| 37100                                                      | —                                      | Кристаллический коричневый              | 1952 | Россини               | [5]                   |
| 43500                                                      | —                                      | Черный кристаллический                  | 1958 | Кубашевский и Эванс   | [12]                  |
| 36000                                                      | —                                      | Желтый аморфный                         |      |                       |                       |
| 40500±5000                                                 | —                                      | Черный                                  |      |                       |                       |

\* Критическая средняя по ИСТ, V, 180, 1929.

Давление диссоциации  $Sb_2S_3$ . Вычисленные из констант восстановления  $Sb_2S_3$  водородом величины представлены в табл. 144.

Таблица 144  
Величины  $P$  и  $\lg P$  диссоциации  $Sb_2S_3$  по данным [153, 154]

| Температура |        | $P$ , ат              | $\lg P$ | Год  | Автор                 | Литературный источник |
|-------------|--------|-----------------------|---------|------|-----------------------|-----------------------|
| °C          | °K     |                       |         |      |                       |                       |
| 440         | 713,15 | 0,0 <sub>6</sub> 118  | —6,93   | 1925 | Еллинек и Цаковский   | [128]                 |
| 515         | 788,15 | 0,0 <sub>6</sub> 132  | —5,83   |      |                       |                       |
| 522,85      | 796    | 0,0 <sub>6</sub> 291  | —6,536  | 1930 | Бричке и Капустинский | [129]                 |
| 565         | 838,15 | 0,0 <sub>6</sub> 264  | —5,58   | 1925 | Еллинек и Цаковский   | [128]                 |
| 610         | 883,15 | 0,0 <sub>6</sub> 121  | —4,92   |      |                       |                       |
| 622,85      | 896    | 0,0 <sub>6</sub> 687  | —5,164  | 1930 | Бричке и Капустинский | [129]                 |
| 716,85      | 990    | 0,0 <sub>6</sub> 1374 | —3,862  |      |                       |                       |
| 822,85      | 1096   | 0,0 <sub>6</sub> 220  | —2,656  |      |                       |                       |
| 822,85      | 1196   | 0,0242                | —1,616  |      |                       |                       |

Уравнение зависимости давления диссоциации  $Sb_2S_3$  от температуры [129]:

$$\lg P_{S_2} = -\frac{12\,660}{T} + 8,95.$$

Изобарно-изотермический потенциал образования  $Sb_2S_3$  по реакции  $2Sb(ж) + \frac{3}{2}S_2(г) = Sb_2S_3$ , вычисленный из давлений диссоциации, измеренных Бричке и Капустинским [129] по уравнению

$$\Delta Z^0 = \frac{3}{2}RT \lg P_{S_2} = \frac{3}{2} \cdot 4,571 \cdot T \lg P_{S_2},$$

имеет следующие значения:

|                           |        |        |        |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Температура, °K           | 796    | 896    | 990    | 1090   | 1196   |
| $\Delta Z^0$ , кал/г-моль | —35700 | —31700 | —26200 | —20000 | —13280 |

Для той же реакции, умножая уравнение для  $\lg P_{S_2}$  на  $4,571 \cdot \frac{3}{2}T$ , получаем

$$\Delta Z^0 = -86\,797 + 61,36T.$$

Для реакции  $2Sb(тв) + 3S(р) = Sb_2S_3(кр)$  следует принять  $\Delta Z_{298}^0 = -34600$  кал/г-моль.

Расчет приведенных потенциалов  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для  $Sb_2S_3$  затруднен тем, что величина энтропии  $Sb_2S_3$  не может считаться достаточно точно установленной.

### Двойной трисульфид сурьмы $Sb_4S_6$ ( $M = 679,384$ )

По данным Россини [5],  $Sb_4S_6$  плавится при  $547^\circ C$  ( $820^\circ K$ ). Кубашевский и Эванс [12] приводят температуру плавления  $546^\circ C$ . Келли [13] дает также  $546^\circ C$ .

Теплота плавления  $Sb_4S_6$  по данным Россини [5],  $11200$  кал/моль, а по данным Кубашевского и Эванса,  $L_{298} = 30,0 \pm 1,6$  кал/моль. Келли [13] приводит  $11200$  кал/моль.

По данным Келли [13], энтропия плавления  $Sb_4S_6$  составляет  $13,68$  кал/град·моль.

Веселовский (см. [11]) на основании измерений давления насыщенного пара вычислил для плавления  $Sb_4S_6(кр)$   $\Delta H = 13850 \pm 1000$  кал/моль, а для сублимации  $Sb_4S_6(кр)$   $\Delta H = 50850 \pm 1000$  кал/моль. Было установлено, что в интервале  $400-500^\circ C$  газовая фаза состоит из молекул  $Sb_4S_6$ . Кубашевский и Эванс [12] для теплоты сублимации  $Sb_4S_6$  приводят  $51200$  кал/моль.

## § 10. ГАЛОГЕНИДЫ СУРЬМЫ

Систему Sb — Cl изучали Бильтц и Джип [179].

Пятихлористая сурьма плавится при 35°С без разложения. Максимум кривой плавления  $\text{SbCl}_5$  очень близок по составу и температуре к эвтектике  $\text{SbCl}_3$  —  $\text{SbCl}_5$ , лежащей при 2,5—3°С.

При 86% Cl и —80,5°С лежит точка превращения  $\text{SbCl}_5$  в соединение, богатое хлором (приблизительная формула  $\text{SbCl}_9$ ). Эвтектика  $\text{SbCl}_9$  —  $\text{Cl}_2$  лежит при температуре (—102,5) — (—103)°С и очень близка по составу к  $\text{Cl}_2$ .

Монохлорид сурьмы  $\text{SbCl}$  ( $M = 157,20$ )

Россини [5] указывает на существование газообразного низшего хлорида сурьмы, теплота образования которого составляет 4000 кал/г-моль при 298,16°К.

Келли [61] на основании данных Герцберга [63] предлагает следующие данные для энтальпии и энтропии газообразного хлорида  $\text{SbCl}$  при различных температурах (табл. 144а):

Таблица 144а  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО  $\text{SbCl}$

| Температура, °К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль | Температура, °К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400             | 875                           | 2,52                               | 1000            | 6175                          | 10,60                              |
| 500             | 1750                          | 4,47                               | 1200            | 7955                          | 12,22                              |
| 600             | 2625                          | 6,07                               | 1400            | 9740                          | 13,60                              |
| 700             | 3510                          | 7,43                               | 1600            | 11525                         | 14,79                              |
| 800             | 4395                          | 8,61                               | 1800            | 13310                         | 15,84                              |
| 900             | 5285                          | 9,66                               | 2000            | 15095                         | 16,78                              |

Энтальпия и теплоемкость газообразного монохлорида могут быть подсчитаны по предлагаемым Келли [61] уравнениям:

$$H_T - H_{298} = 8,93T + 0,39 \cdot 10^5 T^{-1} - 2793 \quad (0,1\%; 298 - 2000^\circ \text{K}),$$

$$C_p = 8,93 - 0,39 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Треххлористая сурьма  $\text{SbCl}_3$  ( $M = 228,11$ )

Плотность  $\text{SbCl}_3$ . Значения плотности  $\text{SbCl}_3$  по различным литературным данным приведены в табл. 145.

Таблица 145

ПЛОТНОСТЬ  $\text{SbCl}_3$ 

| Плотность г/см <sup>3</sup> | Температура, °С | Модификация, вид, состояние | Год  | Автор           | Литературный источник |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|------|-----------------|-----------------------|
| 3,33                        | —273*           | Твердая                     | 1931 | Бильтц, Саппер  | [180]                 |
| 3,305                       | —195            |                             | 1931 |                 |                       |
| 3,229                       | —75             |                             | 1931 |                 |                       |
| 3,14                        | 20              |                             | 1905 |                 |                       |
| 3,064                       | 26              |                             | 1878 |                 |                       |
| 2,675                       | 73,2            | Жидкая                      | 1855 | Коэн, Стренгерс | [181]                 |
| 2,672                       | 70,5            |                             | 1917 | Кук             | [182]                 |
| 2,681                       | 75              |                             | 1908 | Копп            | [183]                 |
| 2,632                       | 95,5            |                             | 1927 | Егер            | [184]                 |
| 2,647                       | 97              |                             | 1908 | Клеменсевич     | [185]                 |
| 2,606                       | 105             |                             | 1917 | Сагден          | [186]                 |
| 2,565                       | 123,5           |                             | 1927 | Клеменсевич     | [185]                 |
| 2,441                       | 137             |                             | 1917 | Егер            | [184]                 |
| 2,510                       | 149,5           |                             | 1927 | Сагден          | [186]                 |
|                             |                 |                             |      | Сагден          | [186]                 |

\* Экстраполировано.

Сагден [168] на основании своих экспериментальных данных предложил следующее уравнение зависимости плотности  $\text{SbCl}_3$  от температуры:

$$d_4^t = 2,844 - 0,00224t \text{ (ж) при } t = 100 - 150^\circ \text{C}.$$

Температура плавления  $\text{SbCl}_3$ . В табл. 146 приведена температура плавления  $\text{SbCl}_3$  по данным различных авторов.

Таблица 146  
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{SbCl}_3$ 

| Температура |        | Год  | Автор                      | Литературный источник |
|-------------|--------|------|----------------------------|-----------------------|
| °С          | °К     |      |                            |                       |
| 72          | 345,2  | 1839 | Бернардис, Кепитейн, Кук   | [187]                 |
| 73,2        | 346,4  | 1855 | Копп                       | [183]                 |
| 73,2        | 346,4  | 1867 | Торпе                      | [188]                 |
| 73,2        | 346,4  | 1899 | Толлочко                   | [189]                 |
| 73          | 346,4  | 1910 | Атен                       | [190]                 |
| 73,2        | 346,4  | 1917 | Егер                       | [184]                 |
| 73          | 346,2  | 1921 | Райдил                     | [191]                 |
| 73,4        | 346,6  | 1923 | Кендол, Криттенден, Миллер | [192]                 |
| 73          | 346,2  | 1925 | Лоренц, Герц               | [193]                 |
| 72,5*       | 345,7  | 1927 | Бильтц, Джип               | [179]                 |
| 73,3        | 346,5  | 1936 | Келли                      | [13]                  |
| 73,2        | 346,4  | 1952 | Россини                    | [5]                   |
| 73          | 346,16 | 1958 | Кубашевский и Эванс        | [12]                  |
| 73,4        | 346,56 | 1949 | Стэлл                      | [10]                  |

\* Температура затвердевания.

Температура превращения  $\text{SbCl}_3$ . Модификации  $\text{SbCl}_3$  не изучены. При изучении диаграммы плавкости бинарных систем  $\text{SbCl}_2 + \text{MeCl}_n$  на кривых затвердевания отмечены останки при 65 и 69,5°С, которые можно трактовать как превращения [194].

Давление насыщенного пара  $\text{SbCl}_3$ . Величина давления насыщенного пара  $\text{SbCl}_3$  по различным литературным данным, приведены в табл. 147.

Таблица 147

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{SbCl}_3$ 

| Температура |        | Р<br>мм рт. ст. | lg P  | Литератур-<br>ный источник | Температура |        | Р<br>мм рт. ст. | lg P  | Литератур-<br>ный источник |
|-------------|--------|-----------------|-------|----------------------------|-------------|--------|-----------------|-------|----------------------------|
| °С          | °К     |                 |       |                            | °С          | °К     |                 |       |                            |
| 50,3        | 323,4  | 1,1             | 0,042 | [195]                      | 164,3       | 437,4  | 188,1           | 2,275 | [195]                      |
| 59,9        | 330,0  | 3,4             | 0,532 | [195]                      | 168,9       | 442,0  | 218,9           | 2,336 | [195]                      |
| 76,3        | 349,4  | 5,9             | 0,771 | [195]                      | 173,3       | 446,4  | 247,6           | 2,393 | [195]                      |
| 84,4        | 357,5  | 7,5             | 0,875 | [195]                      | 177,8       | 450,9  | 279,6           | 2,446 | [195]                      |
| 90,9        | 364,0  | 11,7            | 1,068 | [195]                      | 187,9       | 461,0  | 335,5           | 2,526 | [195]                      |
| 99,7        | 372,8  | 18,0            | 1,255 | [195]                      | 199,3       | 472,4  | 446,4           | 2,650 | [195]                      |
| 100         | 373,2  | 13,7            | —     | [196]                      | 204,5       | 477,6  | 521,7           | 2,717 | [195]                      |
| 102         | 375,2  | 11              | —     | [197]                      | 208,4       | 481,5  | 575,2           | 2,760 | [195]                      |
| 104         | 377,2  | 16,1            | —     | [196]                      | 212,5       | 485,6  | 631,2           | 2,800 | [195]                      |
| 111         | 384,2  | 20              | —     | [184]                      | 216         | 489,2  | 760             | —     | [198]                      |
| 112,0       | 385,1  | 31,3            | 1,496 | [195]                      | 216,9       | 490,0  | 701,4           | 2,846 | [195]                      |
| 114,9       | 388,1  | 25,0            | —     | [196]                      | 219         | 492,2  | 760             | —     | [186]                      |
| 119,4       | 392,5  | 43,7            | 1,640 | [195]                      | 219,5       | 492,2  | 757             | —     | [195]                      |
| 119,5       | 392,7  | 23              | —     | [197]                      | 219,5       | 492,7  | —               | —     | —                          |
| 121,5       | 394,7  | 33,0            | —     | [196]                      | 220,2       | 493,4  | 760             | —     | [199]                      |
| 128,8       | 401,9  | 57,0            | 1,756 | [195]                      | 221         | 494,2  | 760             | —     | [189]                      |
| 129,8       | 403,0  | 44,1            | —     | [196]                      | 222—        | 495,2— | 760             | —     | [183]                      |
| 137,5       | 410,6  | 77,4            | 1,888 | [195]                      | 223         | 496,2  | —               | —     | —                          |
| 142,0       | 415,2  | 66,1            | —     | [196]                      | 223         | 496,2  | 748             | —     | [200]                      |
| 143—144     | 416,2— | 70              | —     | [197]                      | 223         | 496,2  | 760             | —     | [188]                      |
|             | 417,2  | —               | —     | —                          | 223,5       | 496,7  | 760             | —     | [195]                      |
| 145,3       | 418,4  | 97,1            | 1,987 | [195]                      | 226,4       | 499,5  | 779,5           | 2,891 | [201]                      |
| 149,8       | 422,9  | 120,3           | 2,081 | [195]                      | 230         | 503,2  | 760             | —     | [197]                      |
| 154,9       | 428,1  | 100,3           | —     | [196]                      | 233         | 506,2  | 760             | —     | [202]                      |
| 155,4       | 428,5  | 144,4           | 2,160 | [195]                      |             |        |                 |       |                            |
| 160,0       | 433,1  | 164,1           | 2,215 | [195]                      |             |        |                 |       |                            |

Келли [13] приводит сглаженные значения давления насыщенного пара:

|                 |        |            |           |       |       |       |       |
|-----------------|--------|------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| Давление, ат    | 0,0001 | 0,001      | 0,01      | 0,1   | 0,25  | 0,5   | 1,0   |
| Температура, °К | 292,0  | 318,7 (тв) | 352,3 (ж) | 408,3 | 437,0 | 462,9 | 492,1 |

Стэлл [10] на основании данных ряда авторов [14, 203—207] также рекомендует сглаженные величины давления насыщенного пара треххлористой сурьмы:

|                      |           |           |       |       |
|----------------------|-----------|-----------|-------|-------|
| Давление, мм рт. ст. | 1         | 5         | 10    | 20    |
| Температура, °С      | 49,2 (тв) | 71,4 (тв) | 85,2  | 100,6 |
| Давление, мм рт. ст. | 40        | 60        | 100   | 200   |
| Температура, °С      | 117,8     | 128,3     | 143,3 | 165,9 |
|                      |           |           | 192,2 | 219,0 |

Кубашевский и Эванс [12] приводят уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -3460T^{-1} + 3,88 \lg T - 5,6T + 2,81$$

$$(298^\circ \text{K} - T_{\text{пл}});$$

для  $\text{SbCl}_3$  (ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -3770T^{-1} - 7,04 \lg T +$$

$$+ 29,48 (T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}).$$

Теплоемкость  $\text{SbCl}_3$ . На основании данных Пebaля и Яна в «Термических константах» [11] Келли [14, 70] и др. [12] предложили для истинной теплоемкости  $\text{SbCl}_3$  (тв) уравнение

$$C_p = 10,3 + 51,1 \cdot 10^{-3} T (\pm 5\%; 273 - 346^\circ \text{K}).$$

Результаты вычисления по этому уравнению:

|                                    |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| Температура, °К                    | 273   | 300   | 346   |
| Теплоемкость $C_p$ , кал/град·моль | 24,25 | 25,63 | 27,97 |

Теплота плавления  $\text{SbCl}_3$ . Теплота плавления  $\text{SbCl}_3$  по различным литературным данным приведена в табл. 148.

Таблица 148

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{SbCl}_3$ 

| Теплота плавления<br>кал/г·моль | Метод                                                      | Год  | Автор                | Литературный<br>источник |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------|------|----------------------|--------------------------|
| 3010                            | Вычислено                                                  | 1899 | Толлочко             | [208]                    |
| —                               | —                                                          | 1910 | Толлочко и Мейер     | [209]                    |
| —                               | —                                                          | 1928 | Герц                 | [210]                    |
| 3400                            | Вычислено                                                  | 1921 | Райдил               | [211]                    |
| 3130                            | Среднее из кривых в<br>диаграммах для би-<br>нарных систем | 1936 | Келли                | [13]                     |
| 3030                            | Непосредственными из-<br>мерениями                         | 1949 | Брицке, Капустинский | [11]                     |
| 2780                            | —                                                          | 1952 | Россини              | [5]                      |
| 3030                            | —                                                          | 1958 | Кубашевский и Эванс  | [12]                     |
| 3100±300                        | —                                                          |      |                      |                          |

Примечание. Следует рекомендовать величину 3030 кал/моль.

Теплота испарения  $\text{SbCl}_3$ . Теплота испарения  $\text{SbCl}_3$  по различным литературным данным приведена в табл. 149.

Таблица 149

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ  $\text{SbCl}_3$ 

| Теплота испарения<br>кал/моль | Температура, °C | Метод                      | Год  | Автор                 | Литературный источник |
|-------------------------------|-----------------|----------------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| 10700                         | —               | Вычислено из давления пара | 1925 | Майер                 | [212]                 |
| 11550                         | 123             | То же                      | 1926 | Брауне и Тиде         | [213]                 |
| 13077                         | 25              | —                          | 1936 | Келли                 | [14]                  |
| 10962                         | 219             | —                          | 1949 | Брицке и Капустинский | [11]                  |
| 103600                        | 219             | —                          | 1952 | Россини               | [5]                   |
| 10800                         | —               | —                          | 1958 | Кубашевский и Эванс   | [12]                  |
| 10400±300                     | 220             | —                          |      |                       |                       |
| 13100±400                     | 25              | —                          |      |                       |                       |

Энтальпия и энтропия  $\text{SbCl}_3$ . По уравнению для истинной теплоемкости трихлорида сурьмы [120] вычислено [61] значение его энтальпии (табл. 150).

Таблица 150

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{SbCl}_3$  (г) [61]

| Температура, °K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль | Температура, °K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400             | 1915                          | 5,52                               | 800             | 9700                          | 18,99                              |
| 500             | 3840                          | 9,82                               | 900             | 11670                         | 21,31                              |
| 600             | 5780                          | 13,36                              | 1000            | 13640                         | 23,39                              |
| 700             | 7735                          | 16,37                              |                 |                               |                                    |

Келли [56] предложил уравнение для энтальпии  $\text{SbCl}_3(\text{г})$ :  
 $H_T - H_{298} = 19,83T + 1,20 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 6315$  (0,1%; 298—1000° K).

Энтропия плавления  $\text{SbCl}_3$ . По данным Келли [13] и Россини [5], энтропия плавления треххлористой сурьмы равна 8,74 кал/град·моль.

Энтропия испарения  $\text{SbCl}_3$ . Келли [14] предлагает для энтропии испарения треххлористой сурьмы  $\Delta S_{492} = 21,05$  э. е. Россини [5] рекомендует величину  $\Delta S = 21,86$  э. е.

Изобарный потенциал испарения  $\text{SbCl}_3$ . Келли [14] приводит следующие уравнения для  $\Delta Z_T^0$  испарения:

$$\Delta Z^0 = 17250 + 32,2T \lg T - 121,74T;$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 4710 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия, изобарный потенциал и энтропия сублимации  $\text{SbCl}_3$ . Келли [14] предлагает для возгонки треххлористой сурьмы следующие уравнения:

$$\Delta H = 15830 + 7,7T - 25,6 \cdot 10^{-3}T^2, \quad \Delta H_{298} = 15855 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta Z^0 = 15830 - 17,73T \lg T + 25,6 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,30T;$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 5111 \text{ кал/моль.}$$

Кубашевский и Эванс [12] рекомендуют следующие величины:  $\Delta H_{298} = 15800 \pm 400$  кал/моль,  $\Delta H_{346} = 15500 \pm 300$  кал/моль.

Энтропия  $\text{SbCl}_3$ . Для газообразной  $\text{SbCl}_3$  Келли [71] приводит величину  $S_{298}^0 = 80,6 \pm 1,0$ . Россини и др. [5] рекомендуют значение 80,8 кал/град·моль.

Для твердой  $\text{SbCl}_3$  Келли [32] и Кубашевский и Эванс [12] приводят величину  $S_{298}^0 = 44,7 \pm 2,0$ . Россини и др. [5] рекомендуют значение 44,5 кал/град·моль.

Теплота образования  $\text{SbCl}_3$ . Теплоты образования  $\text{SbCl}_3$  по различным литературным данным приведены в табл. 151.

Таблица 151

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{SbCl}_3$ 

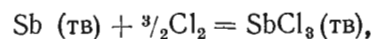
| Теплота образования<br>$-\Delta H_{298}$<br>кал/г-моль | Метод, реакция                           | Температура<br>°K | Состояние       | Год  | Автор                | Литературный источник |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------|-----------------|------|----------------------|-----------------------|
| 91390                                                  | $\text{Sb}_{\text{ТВ}} + 1,5\text{Cl}_2$ | —                 | Твердая         | 1883 | Томсен               | [11, 214]             |
| 90900                                                  | $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$    | —                 | —               | 1884 | Гунтц                | [215]                 |
| 91398*                                                 | Из элементов                             | —                 | Твердая         | 1884 | То же                | [165, 215]            |
| 88292                                                  | »                                        | —                 | »               | 1899 | Толлочко             | [208]                 |
| 91600                                                  | —                                        | 281               | Жидкая          | 1949 | Брицке, Капустинский | [11]                  |
| 78500                                                  | —                                        | —                 | Газообразная    |      |                      |                       |
| 75200                                                  | —                                        | 298,16            | То же           |      |                      |                       |
| 91340                                                  | —                                        | 298,16            | Кристаллическая | 1952 | Россини              | [5]                   |
| 91400±500                                              | —                                        | 298               | Твердая         | 1958 | Кубашевский и Эванс  | [12]                  |

\* Критическая средняя по ICT, V, 180, 1929.

Теплоту образования  $\text{SbCl}_3$  определял также Эндрюс [216]. Следует рекомендовать величину  $\Delta H_{298} = -91340 \text{ кал/моль}$ .

Изобарный потенциал образования  $\text{SbCl}_3$ . Для  $\text{SbCl}_3(\text{r})$  Россини [5] предложил  $\Delta Z_{298}^0 = -72300 \text{ кал/моль}$ , а для  $\text{SbCl}_3(\text{кр})$   $\Delta Z_{298}^0 = -77620 \text{ кал/моль}$ .

Фихте [217], используя величины, рекомендуемые Келли, теплоты образования  $\text{SbCl}_3$  и его фазовых превращений, а также энтропии и теплоемкости, составил следующие уравнения для изобарного потенциала образования  $\text{SbCl}_3$  в разных агрегатных состояниях:



$$\Delta H_T^0 = -91280 - 7,63T + 24,24 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -91280 + 17,53T \lg T - 24,24 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,93T,$$

$$\Delta H_{298}^0 = -91400, \quad \Delta Z_{298}^0 = -77810, \quad \Delta S_{298} = -45,59;$$



$$\Delta H_T^0 = -92700 + 14,07T - 1,36 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -92700 - 32,36T \lg T + 1,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 130,97T;$$

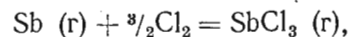


$$\Delta H_T^0 = -75450 + 0,07T - 1,36 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -75450 - 0,16T \lg T + 1,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,23T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -80190 + 3,62T \lg T - 0,42 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,91T;$$



$$\Delta H_T^0 = -130590 + 0,61T + 0,42 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -130590 - 1,40T \lg T - 0,42 \cdot 10^{-3}T^2 + 50,56T.$$

#### Пятихлористая сурьма $\text{SbCl}_5$ ( $M = 299,02$ )

Плотность  $\text{SbCl}_5$ . Величины плотности  $\text{SbCl}_5$ , по некоторым литературным данным, приведены в табл. 152.

Таблица 152

ПЛОТНОСТЬ  $\text{SbCl}_5$  (ж)

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Температура<br>°C | Год  | Автор        | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|-------------------|------|--------------|--------------------------|
| 2,346                          | 20                | 1867 | Хааген       | [218]                    |
| 2,340                          | 22,7              | 1904 | Руфф и Плате | [219]                    |
| 2,3356                         | 20,4              | 1915 | Молес        | [220]                    |
| 2,346                          | 20                | 1928 | Герц         | [210]                    |

Зависимость плотности  $\text{SbCl}_5$  от температуры предложена Сагденом [221]:

$$d = 2,392 - 0,00204t$$

и выражается следующими величинами:

|                                 |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °C                 | 11,5  | 16    | 36    | 52    | 78    |
| Плотность, d, г/см <sup>3</sup> | 2,370 | 2,358 | 2,319 | 2,289 | 2,231 |

Температура плавления  $\text{SbCl}_5$ . Температура плавления приведена в табл. 153.

Таблица 153

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{SbCl}_5$ 

| Температура |               | Год  | Автор                  | Литературный<br>источник |
|-------------|---------------|------|------------------------|--------------------------|
| °C          | °K            |      |                        |                          |
| 3,0         | 276,2         | 1915 | Молес                  | [220]                    |
| 3,5         | 276,7         | 1927 | Бильц, Джип            | [179]                    |
| 3,85        | 277           | 1936 | Келли                  | [13]                     |
| 3,0         | 276,16        | 1952 | Россини                | [5]                      |
| 2-3         | 275,16-276,16 | 1958 | Кубашевский<br>и Эванс | [12]                     |
| 2,8         | 276           | 1949 | Стэлл                  | [10]                     |

Давление насыщенного пара  $\text{SbCl}_5$ . Давление насыщенного пара  $\text{SbCl}_5$  приведено в табл. 154.

Кубашевский и Эванс [12] для жидкой  $\text{SbCl}_5$  предлагают уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -2530T^{-1} + 8,56.$$

Келли [13] приводит сглаженные величины давления насыщенного пара  $\text{SbCl}_5$ :

|                 |           |       |       |
|-----------------|-----------|-------|-------|
| Давление, ат    | 0,001     | 0,01  | 0,1   |
| Температура, °K | 291,6 (ж) | 329,2 | 379,6 |

Таблица 154  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{SbCl}_5$ 

| Температура |             | Р<br>мм рт. ст. | Год  | Автор         | Литературный источник |
|-------------|-------------|-----------------|------|---------------|-----------------------|
| °C          | °K          |                 |      |               |                       |
| 51,4        | 324,6       | 6,0             | 1926 | Брауне, Тиде  | [213]                 |
| 55,1        | 328,1       | 7,1             |      |               |                       |
| 55,3        | 328,5       | 7,3             |      |               |                       |
| 57,7        | 330,9       | 8,7             |      |               |                       |
| 64,5        | 337,7       | 11,5            |      |               |                       |
| 67,6        | 340,8       | 13,6            |      |               |                       |
| 67,8        | 341,0       | 15,1            |      |               |                       |
| 68          | 341,2       | 14              | 1889 | Аншютц, Эванс | [222]                 |
| 72,1        | 345,1       | 16,5            | 1926 | Брауне, Тиде  | [213]                 |
| 72,1        | 345,1       | 16,5            |      |               |                       |
| 76,3        | 349,5       | 20,1            |      |               |                       |
| 79          | 352,2       | 22              | 1889 | Аншютц, Эванс | [222]                 |
| 84,1        | 357,1       | 28,8            | 1926 | Брауне, Тиде  | [213]                 |
| 93          | 366         | 43,7            |      |               |                       |
| 102—103     | 375,2—376,2 | 68              | 1889 | Аншютц, Эванс | [222]                 |
| 106,2       | 379,2       | 76,7            | 1926 | Брауне, Тиде  | [213]                 |
| 111,7       | 384,7       | 95,2            |      |               |                       |
| 115,8       | 389         | 114,0           |      |               |                       |
| 117,5       | 390,5       | 119,2           |      |               |                       |
| 143—144     | 416,2—417,2 | 70              | 1889 | Аншютц, Эванс | [222]                 |

Стэлл [10] также приводит сглаженные величины давления насыщенных паров пентахлорида сурьмы:

Давление, мм рт. ст. 1 5 10 20 40 60 100  
Температура, °C . . . 22,7 48,6 61,8 75,8 91,0 101,0 114,1

Теплота плавления  $\text{SbCl}_5$ . Величины теплоты плавления  $\text{SbCl}_5$ , по литературным данным, приведены в табл. 155.

Таблица 155  
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{SbCl}_5$ 

| Теплота плавления          |                   | Температура, °K | Метод                            | Год  | Автор               | Литературный источник |
|----------------------------|-------------------|-----------------|----------------------------------|------|---------------------|-----------------------|
| молекулярная<br>кал/г-моль | удельная<br>кал/г |                 |                                  |      |                     |                       |
| —                          | 8,17              | —               | —                                | 1914 | Молес               | [223]                 |
| —                          | 8,18              | —               | Вычислено из собственной частоты | 1928 | Герц                | [210]                 |
| 2400                       | —                 | 277             | Среднее из бинарных систем       | 1936 | Келли               | [13]                  |
| 2450                       | —                 | 267             | Криоскопические данные           | 1949 | Бекманн             | [11]                  |
| 1920                       | —                 | 275,1           | —                                | 1949 | Назу                | [11]                  |
| 2400                       | —                 | —               | —                                | 1952 | Россини             | [5]                   |
| 1400±300                   | —                 | 275             | —                                | 1958 | Кубашевский и Эванс | [12]                  |

Энтродия плавления  $\text{SbCl}_5$ . По данным Келли [13], энтропия плавления пятихлористой сурьмы составляет 8,66 кал/град·моль. Россини [5] приводит величину 8,7 кал/град·моль.

Теплота испарения  $\text{SbCl}_5$ . Брауне и Тиде [213] вычислили теплоту испарения из давления насыщенного пара для средней температуры 70°С (11050 кал/моль). По данным Келли [14], для теплоты испарения  $\Delta H^0 = 11570$  кал/моль,  $\Delta Z^0 = 11570 - 26,0 T$ ,  $\Delta Z_{298}^0 = 3819$  кал/моль.

Бричке и Капустинский [11] приводят величину  $\Delta H^0 = 11570$  кал/моль при 340°K.

Россини [5] предлагает для температуры 76,5°С и давления пара 21 мм рт. ст.  $\Delta H^0 = 11500$  кал/моль и  $\Delta S^0 = 32,9$  кал/град·моль.

Кубашевский и Эванс [12] рекомендуют величину  $\Delta H_{298} = 11700 \pm 2500$  кал/моль. Теплота образования  $\text{SbCl}_5$  приведена в табл. 156.

Таблица 156  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{SbCl}_5$ 

| Теплота образования<br>— $\Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Метод                                                            | Год          | Автор                                  | Литературный источник |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------|-----------------------|
| 10480                                                   | Калориметрический                                                | 1883         | Томсен                                 | [224]                 |
| 107312*                                                 | »                                                                | 1907         | Бекманн                                | [225]                 |
| 93820                                                   | »                                                                | 1915         | Молес                                  | [220]                 |
| при 200°С                                               | Вычислено по Томсену и теплоте испарения для $\text{SbCl}_5$ (г) | 1949         | Бричке и Капустинский                  | [11]                  |
| 93700                                                   | Вычислено из констант равновесия для $\text{SbCl}_5$ (г)         | 1926<br>1949 | Брауне и Тиде<br>Бричке и Капустинский | [213]<br>[11]         |
| 104876*                                                 | Калориметрический                                                | 1883         | Томсен                                 | [224]                 |
| 98812*                                                  | »                                                                | 1887         | Бертело                                | [121]                 |
| 93700                                                   | »                                                                | 1926         | Брауне и Тиде                          | [213]                 |
| 104900                                                  | Для $\text{SbCl}_5$ (г)                                          | 1949         | Бричке и Капустинский                  | [11]                  |
| 107300                                                  | » $\text{SbCl}_5$ (ж)                                            |              |                                        |                       |
| 107300                                                  | » $\text{SbCl}_5$ (тв)                                           |              |                                        |                       |
| 93900                                                   | » $\text{SbCl}_5$ (г)                                            | 1952         | Россини                                | [5]                   |
| 104800                                                  | » $\text{SbCl}_5$ (ж)                                            |              |                                        |                       |
| 104800±3000                                             | » $\text{SbCl}_5$ (ж)                                            |              |                                        |                       |
| 298°K                                                   |                                                                  | 1958         | Кубашевский и Эванс                    | [12]                  |

\* Средняя критическая по ICT, V, 180, 1929.

Давление диссоциации  $\text{SbCl}_5(\text{тв})$ . Нотомб [226] измерил плотность пара по Майеру в интервале температур 293—356°С и вычислил  $K_p$  для реакции  $\text{SbCl}_5(\text{г}) = \text{SbCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2$ :

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P \text{ (мм рт. ст.)} = 2,22 \text{ (293°С)} \text{ или } 3,38 \text{ (356°С)}.$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации.

Брауне и Тиде [213] измеряли давление навесок газообразной  $\text{SbCl}_5$  в известном объеме и вычислили  $\alpha$  и  $K_p$ :

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0}; \quad K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P,$$

где  $P_0$  — теоретическое давление.

Полученные данные, приводимые в табл. 157, отвечают уравнению

$$\lg K_p = -\frac{3570}{T} + 9,740.$$

Таблица 157  
ЗАВИСИМОСТЬ  $\lg K_p$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [213]

| Температура |     | $\lg K_p$ | Температура |     | $\lg K_p$ | Температура |       | $\lg K_p$ |
|-------------|-----|-----------|-------------|-----|-----------|-------------|-------|-----------|
| °С          | °К  |           | °С          | °К  |           | °С          | °К    |           |
| 118,8       | 392 | 0,548     | 160,8       | 434 | 1,542     | 205,8       | 479   | 2,314     |
| 127,8       | 401 | 0,715     | 171,8       | 445 | 1,726     | 214,8       | 487,5 | 2,410     |
| 129,9       | 403 | 0,784     | 181,8       | 455 | 1,849     | 220,8       | 494   | 2,496     |
| 140,8       | 414 | 1,053     | 186,8       | 460 | 1,906     | 233,3       | 506,5 | 2,785     |
| 150,8       | 424 | 1,346     | 190,8       | 464 | 2,029     | 247,8       | 521   | 2,908     |
| 156,8       | 430 | 1,422     | 200,8       | 474 | 2,250     | 265,8       | 539   | 3,161     |

Опытные данные ( $\lg K_p$ ) отличаются от вычисленных на  $\pm 0,05$  в среднем. Данные Нотомба не согласуются с величинами Брауне и Тиде и не могут быть использованы. Из приведенного уравнения получаем для теплоты диссоциации  $\text{SbCl}_5$  в газовой фазе среднюю величину —16320 кал/моль.

Учитывая теплоту испарения  $\text{SbCl}_5$  и теплоту возгонки  $\text{SbCl}_5$ , полученные авторами [213] из давления пара, находим для  $\text{SbCl}_3(\text{тв}) + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5(\text{ж})$   $\Delta H^0 = 13310$  кал/моль. Из калориметрических величин Томсена  $\Delta H^0 = -13480$  кал/моль.

#### § 11. СЕРНОКИСЛАЯ СУРЬМА $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ( $M = 531,68$ )

Ряд справочников [5, 11, 12] приводит данные по величине теплоты образования сульфата сурьмы из элементов (табл. 158).

Таблица 158  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТА СУРЬМЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

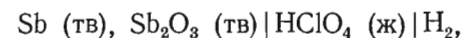
| Теплота растворения          |                   | Температура<br>°K | Состояние,<br>вид, модификация      | Год  | Автор                                                   | Литературный источник |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| молекулярная<br>кал/(г·моль) | удельная<br>кал/г |                   |                                     |      |                                                         |                       |
| 572200                       | 1076*             | —                 | Кристаллическая<br>То же<br>Твердая | 1949 | Брицке и Капустинский<br>Россини<br>Кубашевский и Эванс | [11]                  |
| 575300                       | 1082*             | 298, 16           |                                     | 1952 |                                                         | [5]                   |
| 575300±8000                  | 1082±15*          | 298               |                                     | 1958 |                                                         | [12]                  |
| * Пересчитано.               |                   |                   |                                     |      |                                                         |                       |

\* Пересчитано.

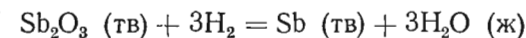
#### § 12. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

##### Восстановление $\text{Sb}_2\text{O}_3$ водородом

Либих [227] отметил начало восстановления  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  при красном калении. Ипатьев [228] восстановил  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  водородом под давлением, получив  $\text{Sb}$  и  $\text{SbH}_3$ . Изобарный потенциал реакции вычислен Шуманом [229] из электродвижущих сил ячейки:

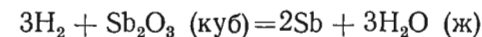


при 25°  $E = 0,01524$  в, с учетом  $\text{pH } E^0 = 0,1445$  в и для реакции



при 25°С  $\Delta Z^0 = 21070$  кал/моль.

Робертс и Фенвик [155] измерили э. д. с. для  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{куб}) | 3,5 \text{NKCl}, \text{AgCl} | \text{Ag}$  и выяснили, что зависимость э. д. с. от  $\text{pH}$  линейна и для реакции



составляет  $\Delta Z_{298}^0 = -19992 \pm 20$  кал/моль.

Измерения константы равновесия (Еллинек, Потехин [217]), не приводят к постоянным и воспроизводимым результатам.

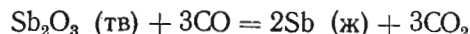
Уравнения для  $\Delta Z^0$  реакции  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$  и аналогичных реакций могут быть составлены с использованием уравнения для  $\Delta Z^0$  образования водяного пара (т. I, стр. 121) и  $\Delta Z^0$  образования  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , которое следует составить, используя величины  $\Delta C_p$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta H$ , приведенные выше.

Восстановление  $Sb_2O_3$  окисью углерода

При температуре 400—700° С в равновесной смеси газов для реакций:



и



содержание  $CO_2$  больше 99,5% (табл. 159).

Равновесие в газовой фазе для этой реакции, изученное статическим методом при 502 и 596° С, описано в работе Ватанабе [168]. Его данные, по-видимому, содержат ошибку, связанную с термодиффузией.

Ватанабе для реакции восстановления  $Sb_2O_3$  окисью углерода предложил уравнение

Таблица 159

СОСТАВ РАВНОВЕСНОЙ  
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

| Температура, °С | Содержание $CO_2$ , % |                        |
|-----------------|-----------------------|------------------------|
|                 | опытные данные        | вычислено по уравнению |
| 502             | 99,92                 | 99,90                  |
| 596             | 99,82                 | 99,80                  |
| 596             | 99,85                 | —                      |
| 596             | 99,35                 | —                      |

$$\Delta Z^0 = -33\,461 + 34,286T \lg T -$$

$$-0,0111T^2 + 0,0693T^3 - 88,65T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -35\,560 \text{ кал/моль.}$$

Этому уравнению следует предпочесть уравнение, которое можно составить путем, аналогичным указанному выше для реакции  $Sb_2O_3 + H_2$ .

Уравнение Ватанабе, по-видимому, не может служить для экстраполяции, так как опытные данные недостаточны и относятся лишь к двум температурам. Кроме того, экспериментальный метод Ватанабе включает в себе ошибку, связанную с термической диффузией.

Восстановление  $Sb_2S_3$  водородом

По Шнейдеру [231], температура начала воспламенения составляет 360° С. Равновесие изучали Пелабон [236], Еллинек и Цаковский [128], а также Брицке и Капустинский [232].

Келли [233] на основании указанных работ сделал следующие расчеты для температур ниже 819° К для твердых компонентов реакции  $Sb_2S_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2S$ : для Sb

$$C_p = 5,51 + 1,78 \cdot 10^{-3}T,$$

для  $Sb_2S_3$

$$C_p = 24,2 + 13,2 \cdot 10^{-3}T,$$

$$\Delta C_p = -11,59 - 2,11 \cdot 10^{-3}T,$$

откуда

$$\Sigma = -R \ln K - 26,69 \lg T - 1,06 \cdot 10^{-3}T = \frac{\Delta H_0}{T} + I,$$

где

$$K = \frac{P_{H_2S}^3}{P_{H_2}^3}.$$

Теплота образования  $Sb_2S_3$   $\Delta H_0 = 27350 \text{ кал/моль}$ , а  $H_2S$   $\Delta H_{298}^0 = 23800 \text{ кал/моль}$ . Некоторые данные представлены в табл. 160.

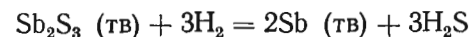
Таблица 160

ЗАВИСИМОСТЬ  $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$  И  $\Delta Z^0$  ОТ T

| Температура, °С | $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ | $\Delta Z^0$ кал/моль | Литературный источник | Температура, °С | $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ | $\Delta Z^0$ кал/моль | Литературный источник |
|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 713             | 0,754                      | 1205                  | [167, 133]            | 883             | 1,27                       | -1257                 | [141]                 |
| 778             | 0,900                      | 488                   | [167]                 | 896             | 1,26                       | -1233                 | [141]                 |
| 783             | 0,945                      | 264                   | [141, 222]            | 898             | 1,32                       | -1485                 | [141]                 |
| 788             | 1,10                       | 437                   | [141, 122]            | 990             | 1,80                       | -3466                 | [141]                 |
| 796             | 1,12                       | -537                  | [141, 122]            | 1096            | 2,60                       | -6337                 | [141]                 |
| 828             | 1,07                       | -3,34                 | [141]                 | 1196            | 3,80                       | -9509                 | [141]                 |

Результаты всех трех исследований довольно хорошо совпадают.

Вставляя в вышеприведенное уравнение  $\Delta H_0 = 27350$  и среднее значение  $I = -113,50$ , получаем для реакции



$$\Delta Z^0 = 27\,350 + 26,69T \lg T + 1,06 \cdot 10^{-3}T^2 - 113,50T.$$

Восстановление  $Sb_2S_3$  окисью углерода

Величины константы равновесия реакции  $Sb_2S_3 + 3CO = 2Sb + 3COS$ , измеренной динамическим методом Брицке и Зайцевым [105], представлены в табл. 161.

Используя приведенные выше величины для  $Sb_2S_3$  и Sb и данные для CO и COS (т. I, стр. 119 и 124), можно составить уравнение  $\Delta Z^0$  реакции с использованием константы равновесия или величин энтальпий.

Таблица 161  
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ  
РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Температура |      | $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ |
|-------------|------|-----------------------------------------------|
| °C          | °K   |                                               |
| 820         | 1093 | $12,05 \cdot 10^{-2}$                         |
| 922         | 1195 | $15,0 \cdot 10^{-2}$                          |
| 1024        | 1197 | $20,8 \cdot 10^{-2}$                          |
| 1026        | 1199 | $38,4 \cdot 10^{-2}$                          |

Окисление  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   
и  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$

Симон и Талер [164] для реакции  $2\text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{кр}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Sb}_2\text{O}_4 (\text{кр})$  определили  $\Delta H_{1353}^0 = -55800 \text{ кал/моль}$ .

Майер [195] для реакции  $2\text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{кр. октаэдрич}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Sb}_2\text{O}_4 (\text{кр})$  рассчитал  $\Delta H_{298}^0 = -52890 \text{ кал/моль}$ .

Симон и Талер [176] нашли для реакций:  $6\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Sb}_6\text{O}_{13} (\text{кр})$   $\Delta H_{1003}^0 = -39300 \text{ кал/моль}$ ;  $\text{Sb}_6\text{O}_{13} (\text{кр}) + \text{O}_2 = 3\text{Sb}_2\text{O}_5 (\text{кр})$   $\Delta H_{673}^0 = -25500 \text{ кал/моль}$  (см. также окислы Sb).

Окисление  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  кислородом воздуха

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  на воздухе при  $350^\circ\text{C}$  разлагается на  $\text{SO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , частично образуется сурьмяная кислота. Сернистых соединений сурьмы не образуется.

Хлорирование  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Розе [234] установил, что хлор действует на  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  при нагревании с образованием густой жидкости, которой он приписал состав  $2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{SbCl}_4$ .

Реакция с хлоридами сурьмы

Руфф и Фишер [235], действуя на  $\text{SbCl}_5$  хлористой серой ( $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ ) в растворе  $\text{SOCl}_2$ , выделяли соединение Розе (см. выше — Хлорирование  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и нашли формулу  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SbCl}_4$ .

Восстановление  $\text{SbCl}_3$  водородом

Кук [89] нашел, что  $\text{SbCl}_3$  может быть перегнан в токе водорода без разложения.

### Глава III

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

### § 13. МАГНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ( $M = 24,312$ )

Кристаллическая структура, плотность, коэффициент термического расширения, температура плавления

Кристаллическая структура магния. Тип структуры — А3. Пространственная группа  $D_{6h}^4$  (гексагональная плотная упаковка). Координационное число 2.

Параметры решетки при  $25^\circ$  для чистого металла представлены в табл. 162 и 163.

Таблица 162  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ,  
ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ, Å

| <i>a</i>                      | <i>c</i>                    | <i>c : a</i>             | Примечание                                                                                                                                                                                | Литературный источник |
|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 3,22                          | 5,23                        | 1,624                    | Электролитический Mg, дистиллированный в вакууме<br>Очень чистый Mg                                                                                                                       | [1,2]                 |
| 3,206                         | 5,207                       | 1,624                    |                                                                                                                                                                                           | [21]                  |
| <i>Высокая прецизионность</i> |                             |                          |                                                                                                                                                                                           |                       |
| 3,2030 <sub>0</sub>           | 5,2002 <sub>1</sub>         | —                        | Mg чистоты 99,987% с 0,004% Al и 0,009% Si                                                                                                                                                | [9]                   |
| 3,2001±0,0 <sub>3</sub> 3     | 5,2002                      | 1,625±0,0 <sub>3</sub> 3 | Mg чистоты 99,97%, остальное Fe и Cu                                                                                                                                                      | [3]                   |
| 3,20280±0,0 <sub>4</sub> 3    | 5,19983±±0,0 <sub>4</sub> 5 | —                        | Исследования проводились в термостате при 25°С в камере диаметром 57,4 мм (Mg чистотой 99,995% с примесями 0,0 <sub>3</sub> 6 Fe; 0,0010 Si; 0,0013 Cu; 0,012 Al; 0,0 <sub>3</sub> 7% Cl) | [4]                   |

Таблица 163  
ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ  
РЕШЕТКИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [58]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $a, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| 10                  | 3,2017          | 5,1986          |
| 310                 | 3,2278          | 5,2423          |
| 597                 | 3,2599          | 5,2772          |

Плотность магния. Плотность твердого магния при низких температурах, по данным различных исследований, приведена в табл. 164.

Плотность твердого и жидкого магния в точке плавления, по данным различных исследователей, представлена в табл. 165.

Таблица 164

ПЛОТНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ,  $\text{г/см}^3$

| $t, ^\circ\text{C}$ | Плотность<br>$\text{г/см}^3$ | Метод и материал                                                                              | Литератур-<br>ный источ-<br>ник |
|---------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 0                   | 1,739                        | Рассчитано из одного опыта со средним коэффициентом расширения                                | [5]                             |
| 17,8                | 1,740                        | —                                                                                             | [6]                             |
| 18                  | 1,737                        | Рентгенографический, 99,9%-ный Mg                                                             | [7]                             |
| 18                  | 1,739                        | Непосредственно измерено                                                                      | [10]                            |
| 18                  | 1,73827                      | Рентгенографический                                                                           | [10]                            |
| 20                  | 1,737                        | Литой 99,9% Mg                                                                                | [8]                             |
| 25                  | 1,733                        | Отожженный в течение 140 мин при 405°. Металл содержит 0,004% (Fe + Al), 0,009% Si и следы Zn | [9]                             |
| 25                  | 1,736                        | Прямой Рентгенографический                                                                    |                                 |
| 100                 | 1,725                        | Рассчитано из одного определения со средним коэффициентом расширения                          | [5]                             |

Таблица 165

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО МАГНИЯ  
В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ,  $\text{г/см}^3$

| Плотность, $\text{г/см}^3$ |         | Метод                                                                                          | Литературный источник |
|----------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| твердого                   | жидкого |                                                                                                |                       |
| 1,6468                     | 1,5804  | Первая величина вычислена из $d^{20}$ (плотность при 20°С) и коэффициента объемного расширения | [11]                  |
| 1,642                      | 1,572   | То же                                                                                          | [12]                  |
| 1,70                       | 1,601   | Первая величина вычислена                                                                      | [13]                  |

Плотность жидкого магния в интервале температур точка плавления — 915°С, по данным различных исследователей, представлена в табл. 166. Эдвардс и Тейлор [12] определяли плотность магния (99,99%) пикнометрическим методом.

Таблица 166

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО МАГНИЯ

| $t, ^\circ\text{C}$ | Плотность<br>$\text{г/см}^3$ | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | Плотность<br>$\text{г/см}^3$ | Литературный источник |
|---------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------|
| 666                 | 1,58                         | [16]                  | 705                 | 1,53                         | [14]                  |
| 667                 | 1,56                         | [12]                  | 710                 | 1,53                         | [16]                  |
| 667                 | 1,565                        | [12]                  | 711                 | (1,538)                      | [12]                  |
| 673                 | 1,562                        | [12]                  | 720                 | 1,51                         | [16]                  |
| 678                 | 1,55                         | [16]                  | 750                 | 1,470*                       | [12]                  |
| 680                 | 1,55                         | [14]                  | 755                 | 1,49                         | [14]                  |
| 696                 | 1,54                         | [16]                  | 768                 | (1,445)                      | [12]                  |
| 700                 | 1,544*                       | [15]                  | 780                 | 1,45                         | [17]                  |
| 700                 | 1,536*                       | [12]                  | 822                 | (1,478)                      | [12]                  |
|                     |                              |                       | 925                 | (1,5)                        | [14]                  |

\* Данные получены графической интерполяцией: при 700°С — данных [12], остальные — интерполяцией данных [16].

Для определения плотности жидкого магния Ангабе [18] предложил уравнение

$$d = 1,590 - 0,0,8 (t - 650^\circ\text{C}),$$

справедливое в интервале 650—750°С.

Плотность жидкого магния, по данным различных авторов, приведена в табл. 166.

Ардт и Плётц [13] предложили уравнение

$$d = 1,601 - 0,00131 (t - 650^\circ\text{C}),$$

справедливое в том же интервале. От 650 до 872°С справедливо уравнение

$$d = 1,572 - 0,0,55 (t - 650^\circ\text{C}),$$

предложенное Эдвардсом и Тейлором [19]. Для интервала 675—850°С Гроте и Мангельсдорф [20] предлагают уравнение

$$d = 1,584 - 0,0,18 (t - 675^\circ\text{C}).$$

Коэффициент термического расширения магния. Значения коэффициента термического расширения металлического магния при отрицательных и положительных температурах, по данным различных авторов, приведены в табл. 167.

Таблица 167  
ИСТИННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\delta \cdot 10^6$ | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | $\delta \cdot 10^6$ | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | $\delta \cdot 10^6$ | Литературный источник |
|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| -225                | 5,4                 | [22]                  | 40                  | 25,7                | [23]                  | 160                 | 27,9                | [23]                  |
| -200                | 10,6                | [22]                  |                     | 25,7                | [26]                  | 180                 | 28,2                | [23]                  |
| -150                | 18,0                | [22]                  |                     | 25,15               | [25]                  | 200                 | 28,6                | [23]                  |
| -100                | 21,1                | [22]                  |                     | 26,1                | [23]                  | 200                 | 27,67               | [25]                  |
| -51                 | 23,1                | [22]                  | 60                  | 26,5                | [23]                  | 220                 | 29,0                | [23]                  |
| -40                 | 24,3                | [23]                  | 80                  | 26,8                | [23]                  | 240                 | 29,3                | [23]                  |
| -20                 | 24,7                | [23]                  | 100                 | 25,3                | [22]                  | 250                 | 28,43               | [25]                  |
| 0                   | 25,0                | [23]                  |                     | 25,98               | [25]                  | 260                 | 29,7                | [23]                  |
| 0                   | 24,2                | [22]                  |                     | 27,2                | [23]                  | 280                 | 30,0                | [23]                  |
| 18                  | 25,0                | [24]                  | 120                 | 27,5                | [23]                  | 300                 | 29,18               | [25]                  |
| 20                  | 25,4                | [23]                  | 140                 | 26,80               | [25]                  | 350                 | 29,92               | [25]                  |
|                     | 24,34               | [25]                  | 150                 |                     |                       | 400                 | 30,69               | [25]                  |

Хиднерт и Свиной [23] предлагают для линейного коэффициента термического расширения в интервале  $-40+280^\circ\text{C}$  уравнение

$$\delta = 23,909 + 0,01784(t + 62,7) 10^{-6}.$$

В интервале  $50-500^\circ\text{C}$   $\delta_I$  для неотожженного и  $\delta_{II}$  для отоженного магния, измеренные Остином [27], представлены в табл. 168.

Таблица 168  
ИСТИННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ  
КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО  
РАСШИРЕНИЯ

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\delta_I \cdot 10^6$ | $\delta_{II} \cdot 10^6$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\delta_I \cdot 10^6$ | $\delta_{II} \cdot 10^6$ |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| 50                  | 24,5                  | 26,0                     | 300                 | 30,8                  | 30,7                     |
| 100                 | 25,4                  | 26,9                     | 350                 | 32,4                  | 31,6                     |
| 150                 | 26,5                  | 27,8                     | 400                 | 34,5                  | 31,6                     |
| 200                 | 27,8                  | 28,8                     | 450                 | 36,5                  | 33,5                     |
| 250                 | 29,1                  | 29,8                     | 500                 | 38,4                  | 34,5                     |

$$B = -\frac{\Delta V}{V} = a \cdot 10^{-7}P - b \cdot 10^{-12}P^2,$$

где  $P$  — давление, ат;

$a$  и  $b$  — коэффициенты, при  $30^\circ\text{C}$   $a = 29,6$ ,  $b = 20,3$ ; при  $75^\circ\text{C}$   $a = 29,97$ ,  $b = 18,0$ .

Из измеренного им же внутри кристалла коэффициента линейного расширения параллельно и перпендикулярно гексагональным осям [29] при  $30^\circ\text{C}$   $a = 29,53$ ,  $b = 28,3$ ; при  $75^\circ\text{C}$   $a = 29,47$ ,  $b = 24,7$ .

С помощью прямых измерений при  $30^\circ$  для нулевого давления для коэффициента изотермического сжатия

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

он же [28] нашел

$$\beta_0 = 29,60 \cdot 10^{-7} (\text{кг/см}^2)^{-1}$$

при коэффициенте давления  $(1/\beta_0)(\partial\beta/\partial p)_T = 1,36 \cdot 10^{-5}$ ; температурный коэффициент [30]  $(1/\beta_0)(\partial\beta/\partial T)_T = 2,8 \cdot 10^{-4}$ . При  $20^\circ\text{C}$   $\beta_0$  было рассчитано Эбертом [31] из данных  $2\beta_I + \beta_{II}$ , причем

$$\beta' = -(1/l_0)(\partial l/\partial p)_T; \beta_0 = 29,29 \cdot 10^{-7} (\text{кг/см}^2)^{-1}.$$

Коэффициент изотермического сжатия может быть рассчитан из атомного веса  $A$ , плотности  $D$  и абсолютной температуры  $T_{пл}$  по уравнению, предложенному Ричардсом [32]:

$$\beta = 0,00021A/[D^{1,25}(T_{пл} - 50)],$$

и равен  $\beta = 28 \cdot 10^{-7} \text{ кбар}^{-1}$ ; по данным Элштейна [33],  $\beta = 30 \cdot 10^{-7} \text{ кбар}^{-1}$ .

Изменение объема при плавлении магния. По данным Эндо [34], изменение объема при плавлении магния составляет  $\Delta V \sim 0,0255 \text{ см}^3/\text{г}$ , а по данным Хонда с сотр. [35],  $\Delta V = 0,027 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Температура плавления магния. Температура плавления металлического магния по данным различных исследователей представлена в табл. 169.

С достаточной точностью температура плавления магния установлена равной  $650 \pm 1^\circ$  (см. табл. 169), обычно принимается  $651^\circ\text{C}$ . В большинстве современных справочников температура плавления магния принимается  $650^\circ\text{C}$ .

Таблица 169

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ МАГНИЯ

| Температура  |                | Год        | Методика и материалы                                                                                                                                                                                                             | Литературный источник |
|--------------|----------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| °C           | °K             |            |                                                                                                                                                                                                                                  |                       |
| 632,5        | 905,7          | 1895       | —                                                                                                                                                                                                                                | [36]                  |
| 650          | 929,2          | 1905       | —                                                                                                                                                                                                                                | [37]                  |
| 649*1        | 922,2          | 1909       | —                                                                                                                                                                                                                                | [38]                  |
| 651*2        | 924,2          | 1919       | —                                                                                                                                                                                                                                | [39]                  |
| 651*3        | 924,2          | 1926, 1954 | —                                                                                                                                                                                                                                | [199, 40]             |
| 647,5<br>651 | 920,7<br>924,2 | 1931       | Обе величины получены для 99,99% Mg после 2-й перегонки (дистилляции). Величина 651° C получена в двух случаях, во всех остальных случаях получилось в среднем 647,5° C. Температура измерялась железо-константановой термопарой | [41]                  |
| 649          | 922,2          | 1934       | Получено для Mg с содержанием 0,07% Zn; 0,02% Si; 0,01% Cu, 0,04% Mn, 0,05 (Al + Fe)                                                                                                                                             | [42]                  |
| 650          | 923,2          | 1934       | Среднее из измеренных температур Pt - PtRh термопарой                                                                                                                                                                            | [43]                  |
| 649±0,5      | —              | 1934       | Примеси 0,043% Fe, 0,021% Al, 0,008% Cu, Mg — 99,97%. Измерено Pt - Pt Rh термопарой                                                                                                                                             | [44]                  |
| 649,3        | 222,5          | 1935       | —                                                                                                                                                                                                                                | [45]                  |

\*1 Температура затвердевания.

\*2 Наиболее достоверная цифра, применяется в современных справочниках.

\*3 Среднее критическое по ИСТ.

Давление насыщенного пара  
и температура кипения магния

Температура кипения. Нормальная точка кипения магния при 760 мм рт. ст.  $1097 \pm 3^\circ \text{C}$  определена в печи с угольной засыпкой платина-платинородиевой термопарой Лейтгебелем [47]. Гринвуд [48] предлагает для точки кипения  $1120^\circ \text{C}$ , Дитте [49] рекомендует примерно  $1110^\circ \text{C}$ .

Экстраполируя кривую давления пара, Хартманн и Шнейдер [50] нашли  $1380^\circ \text{K}$  ( $1107^\circ \text{C}$ ), Кубашевский и Эванс [118] рекомендуют  $1105^\circ \text{C}$ .

Критическая температура, вычисленная по формуле Нернста Руффом и Хартманном [51], составляет  $2100^\circ \text{K}$ . Хартманн и Шнейдер [52] предложили для определения критической температуры формулу:  $T_{\text{кр}} = T_{\text{кип}} \cdot 1,55$ . Критическая температура, вычисленная по этой формуле, составляет  $2140^\circ \text{K}$ .

Давление насыщенного пара магния. Давление насыщенного пара магния или температуры его кипения измеряли многие исследователи (табл. 170). Все данные согласуются между собой, кроме данных Колмена и Эджертона [53], которые несколько высоки.

Таблица 170

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАГНИЯ

| Температура |       | Давление<br>мм рт. ст. | Литературный источник | Температура |          | Давление<br>мм рт. ст. | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------|-----------------------|-------------|----------|------------------------|-----------------------|
| °C          | °K    |                        |                       | °C          | °K       |                        |                       |
| 300         | 573,2 | 0,0275                 | [53]                  | 875,8       | 1149     | 70,0                   | [50]                  |
| 350         | 623,2 | 0,0318                 | [53]                  | 876,8       | 1150     | 76,0                   | [50]                  |
| 400         | 673,2 | 0,0255                 | [53]                  | 885,8       | 1159     | 76,0                   | [54]                  |
| 426,8       | 700   | 0,0690                 | [53]                  | 886,8       | 1160     | 80,0                   | [50]                  |
| 432,0       | 705,2 | 0,0822                 | [53]                  | 889,8       | 1163     | 84,0                   | [50]                  |
| 444,7       | 717,9 | 0,0128                 | [53]                  | 897,8       | 1171     | 91,0                   | [50]                  |
| 450         | 723,2 | 0,0152                 | [53]                  | 898,8       | 1172     | 94,0                   | [50]                  |
| 461,5       | 734,7 | 0,0230                 | [53]                  | 907,8       | 1181     | 104,0                  | [50]                  |
| 461,6       | 734,8 | 0,0225                 | [53]                  | 941,0       | 1214,2   | 122,0                  | [51]                  |
| 463,2       | 736,4 | 0,0226                 | [53]                  | 941,8       | 1215     | 153,0                  | [50]                  |
| 465,3       | 738,5 | 0,0247                 | [53]                  | 962,8       | 1236     | 190,0                  | [54]                  |
| 500         | 773,2 | 0,0718                 | [53]                  | 968         | 1241,2   | 184,0                  | [51]                  |
| 515,8       | 789   | 0,0760                 | [54]                  | 998,8       | 1271     | 274,0                  | [50]                  |
| 550         | 823,2 | 0,442                  | [53]                  | 1000        | 1273,2   | (211)                  | [51]                  |
| 600         | 873,2 | 0,927                  | [53]                  | 1005,8      | 1279     | 300,0                  | [50]                  |
| 607,8       | 881   | 0,760                  | [54]                  | 1008        | 1281,2   | (236)                  | [51]                  |
| 638         | 911,2 | (9)                    | [51]                  | 1029,8      | 1303     | 380,0                  | [54]                  |
| 667         | 940,2 | (10)                   | [51]                  | 1048        | 1321,2   | 511,0                  | [51]                  |
| 721         | 994,2 | (20)                   | [51]                  | 1060        | 1333,2   | 590,0                  | [51]                  |
| 724,8       | 998   | 7,60                   | [54]                  | 1071        | 1344,2   | 751,0                  | [51]                  |
| 738,8       | 1012  | 10,0                   | [50]                  | 1100        | 1373,2   | 760,0                  | [49]                  |
| 749,8       | 1023  | 12,0                   | [50]                  | 1106,8      | 1380,2±5 | 760,0                  | [55]*                 |
| 804,8       | 1078  | 27,0                   | [50]                  | 1107,5      | 1380     | 760,0                  | [54]                  |
| 850,8       | 1124  | 50,0                   | [50]                  | 1200        | 1473,2   | 760                    | [56]                  |
| 873,8       | 1174  | 67,0                   | [50]                  |             |          |                        |                       |

\* Экстраполировано.

Кроме них, следует указать также работы Фишера [99], Боура и Брюнера [104], Шнейдера и Эзеха [55], Феттера и Кубашевского [207], Приселкова. Какую группу работ предпочесть сейчас, остается неясным.

Несмеянов [66] для вычисления давления пара магния во всем интервале температур от нормальной до точки кипения предложил следующие уравнения:

для Mg(тв)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,71243 - 7753,51T^{-1} - 2,453 \cdot 10^{-4}T - 0,22925 \lg T,$$

для Mg(ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 16,79743 - 7844,23T^{-1} + 2,5484 \cdot 10^{-4}T - 2,72798 \lg T.$$

Вычисленные по этим уравнениям температуры и давления представлены в табл. 171 и 172 соответственно.

Таблица 171

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ МАГНИЯ [66]

| $P$<br>мм рт. ст. | $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст. | $T, ^\circ\text{K}$ |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| $10^{-10}$        | 407                 | $10^{-3}$         | 679                 |
| $10^{-9}$         | 430                 | $10^{-2}$         | 710                 |
| $10^{-8}$         | 455                 | $10^{-1}$         | 783                 |
| $10^{-7}$         | 484                 | 1                 | 875                 |
| $10^{-6}$         | 517                 | 10                | 996                 |
| $10^{-5}$         | 554                 | 100               | 1165                |
| $10^{-4}$         | 598                 | 760               | 1376                |

Таблица 172

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАГНИЯ ПО УРАВНЕНИЯМ НЕСМЕЯНОВА [66]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст.    | $T, ^\circ\text{K}$ | $P$<br>мм рт. ст.    |
|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 450                 | $6,39 \cdot 10^{-9}$ | 800                 | $1,58 \cdot 10^{-1}$ |
| 500                 | $3,17 \cdot 10^{-7}$ | 900                 | 1,74                 |
| 550                 | $7,75 \cdot 10^{-6}$ | 1000                | 10,7                 |
| 600                 | $1,11 \cdot 10^{-4}$ | 1100                | 44,8                 |
| 650                 | $1,04 \cdot 10^{-3}$ | 1200                | 148                  |
| 700                 | $7,11 \cdot 10^{-3}$ | 1300                | 402                  |

Были предложены также многие другие уравнения. В работе Колмена и Эджертона [53] измерения проводились усовершенствованным эффузионным методом Кнудсена на дважды перегнанном в вакууме магнии в интервале температур 426,8—465,3°С. Точность измерений составляла 3%. На основании этих данных было построено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7527,0/T) + 8,589.$$

Для всего интервала температур от 573°К до точки плавления зависимость выражается уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7636,0/T) + 2,5 \lg T - 2,949 \cdot 10^{-3}T + 0,874 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,268.$$

Этому уравнению в табл. 170 соответствуют данные в интервале 300—600°С.

Хартманн и Шнейдер [50] определили давление пара с точностью 5%. Их данные отвечают следующему уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7115/T) + 8,037,$$

справедливому в интервале 926—1283°К (или от 5 до 300 мм рт. ст.). Однако это уравнение ненадежно. Для того же интервала Тредвеллом и Хартнагелем [59] предложено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7179/T) + 8,095.$$

Колмен и Эджерстон [53] предложили два уравнения:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7169/T) + 8,089$$

и

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(6890/T) + 7,836.$$

Ими же предложено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7078/T) + 8,009.$$

вычисленное из давления пара твердого магния. Хорошее совпадение с опытными данными дает уравнение, предложенное Эйкенем [60]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(7610/T) - 1,020 \lg T + 11,61,$$

справедливое в интервале 924° (т. пл) — 1400°К. Для интервала 924—1160°К уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -(6890/T) + 7,830$$

предложено Тредвеллом и Амманом [61].

Смит и Свит [62] измеряли давление пара над трижды перегнанным магнием методом Кнудсена с кварцевыми микровесами при 626—818°К. На основании данных и расчетов температурная зависимость давления пара для магния была ими выражена уравнением

$$\lg P (\text{атм}) = 7,919 - 7796T^{-1} - 0,589 \lg T - 0,16 \cdot 10^{-3}T + 0,85 \cdot 10^{-4}T^{-2},$$

справедливом только для твердого металла. Давление пара, вычисленное из уравнения в интервале 600—900°К, примерно на 10% выше, чем давление пара, рассчитанное из уравнения, рекомендованного Кубашевским и Эвансом [63, 118]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7780T^{-1} - 0,855 \lg T + 11,41 (298 - \text{т. пл. } ^\circ\text{K}).$$

Температуры, при которых давление пара магния имеет определенную величину, приведены в табл. 173 и 174. В этих таблицах представлены данные, имеющие практическое значение.

Таблица 173

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАГНИЯ

| Давление<br>мм рт. ст. | Температура |            | Литературный<br>источник |
|------------------------|-------------|------------|--------------------------|
|                        | °C          | °K         |                          |
| 10 <sup>-5</sup>       | 281,3       | 554,5      | [64, 65]                 |
| 10 <sup>-4</sup>       | 325,1       | 598,3      |                          |
| 10 <sup>-3</sup>       | 376,4       | 649,5      |                          |
| 10 <sup>-2</sup>       | 436,6       | 709,8      |                          |
| 10 <sup>-1</sup>       | 515,1       | 788,3      |                          |
| 1                      | 601,8       | 875 (тв)   | [21, 67, 68]             |
|                        | 621,0       | 894 (тв)   |                          |
| 10                     | 743         | 1006,2 (ж) |                          |
| 40                     | 721,8       | 995 (ж)    |                          |
|                        | 838         | 1111,2     |                          |
| 100                    | 909         | 1182,2     | [21]                     |
|                        | 890,3       | 1163,5     | [64]                     |
| 400                    | 1034        | 1307,2     | [21]                     |
|                        | 1107        | 1380,2     | [21]                     |
| 760                    | 1096,8      | 1370,0     | [64]                     |

Таблица 174

ДАВЛЕНИЕ ПАРА МАГНИЯ, ПО ДАННЫМ БРЮЕРА [69]  
(АБСОЛЮТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ, атм)

| Давление, атм . . . . .   | 10 <sup>-6</sup> | 10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>-2</sup> | 1    |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|
| Температура, °K . . . . . | 653 (тв)†        | 715              | 789              | 881              | 1000 (ж)         | 1399 |

Данные табл. 173 в интервале давлений 10<sup>-5</sup>—1 мм рт. ст. отвечают уравнению

$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -7760T^{-1} + 9,56 - 0,15 \lg T - 2,87 \cdot 10^{-4}T$ ,  
рекомендуемому [64] и отвечающему давлению насыщенного пара твердого магния. Данным в интервале 1—760 мм рт. ст. со ссылкой [64] соответствует уравнение

$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -7376T^{-1} + 11,464 - 1,020 \lg T$ ,  
отвечающее упругости насыщенного пара жидкого магния. Данные [66] в том же интервале отвечают уравнению

$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -52,23 \cdot 260T^{-1} + 12,993 \text{ (900—1070°С)}.$

Кубашевский и Эванс [118] для жидкого магния предлагают уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -7550T^{-1} - 1,41 \lg T + 12,79 \text{ (т. пл. — т. кип.)}.$$

## Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость твердого магния. Эстерман, Фрейдберг и Гольдман [105] измеряли теплоемкость магния между 1,8 и 4,2° К в вакуумном калориметре. Они не приводят численных данных, а лишь график опытных величин. Для магния в указанном температурном интервале они предложили уравнение

$$C_v = 3,25 \cdot 10^{-4}T + 464,5 \left(\frac{T}{342}\right)^3 \text{ кал/град·моль}.$$

При столь низких температурах практически можно считать  $C_v = C_p$  по этому уравнению

$$\begin{array}{ll} T, ^\circ\text{K} & \dots\dots\dots 1,8 \quad 4 \\ C_p, \text{ кал/град·моль} & \dots\dots\dots 0,00056 \quad 0,002 \end{array}$$

Характеристическая температура  $\theta$  для решетки Mg ниже 4° К найдена постоянной и равной 342° К. Можно сравнить эту величину с величиной, полученной Клаузиусом и Воганом [106], где теплоемкость и  $\theta$  измерялись от 11 до 230° К (табл. 175). По данным Смита [108],  $\theta$  возрастает от постоянной величины 326° К при температурах выше 30° К до 406° К при 0° К.

Таблица 175

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МАГНИЯ,  
ПО КЛАУЗИУСУ И ВОГАНУ [106], кал/град·моль

| T, °K | $C_p = C_v$ | $\theta$ , °K | T, °K | $C_p$ | $C_v$ | $\theta$ , °K |
|-------|-------------|---------------|-------|-------|-------|---------------|
| 11,31 | 0,013       | (450)         | 48,7  | 1,330 | 1,328 | 318           |
| 14,14 | 0,026       | 370           | 51,8  | 1,518 | 1,515 | 318           |
| 14,28 | 0,028       | 364           | 55,1  | 1,724 | 1,720 | 317           |
| 16,94 | 0,049       | 360           | 63,7  | 2,214 | 2,206 | 318           |
| 17,24 | 0,051       | 361           | 86,7  | 3,247 | 3,223 | 325           |
| 19,50 | 0,075       | 360           | 93,2  | 3,546 | 3,515 | 321           |
| 19,64 | 0,073       | 364           | 99,2  | 3,718 | 3,682 | 324           |
| 21,7  | 0,12        | 348           | 106,7 | 3,878 | 3,836 | 332           |
| 24,3  | 0,169       | 340           | 115,4 | 4,200 | 4,147 | 324           |
| 27,1  | 0,246       | 335           | 124,2 | 4,426 | 4,363 | 321           |
| 30,2  | 0,353       | 329           | 136,2 | 4,640 | 4,564 | 326           |
| 34,2  | 0,533       | 323           | 145,4 | 4,830 | 4,742 | 320           |
| 37,6  | 0,696       | 321           | 163,4 | 5,070 | 4,960 | 319           |
| 41,7  | 0,919       | 319           | 172,6 | 5,192 | 5,071 | 315           |
| 45,2  | 1,122       | 319           | 182,0 | 5,229 | 5,1   | —             |
|       |             |               | 191,2 | 5,329 | 5,118 | —             |
|       |             |               | 217,2 | 5,46  | 5,291 | —             |
|       |             |               | 228,4 | 5,52  | 5,339 | —             |

Выше 40° К  $\theta$  была найдена практически постоянной 320° К. Между 40 и 11° К  $\theta$  непрерывно изменялась и имела очевидно приблизительно максимальную величину около 370° К. Величина  $\theta = 342^\circ$  К, найденная ниже 40° К, показывает, что  $\theta$  проходит через максимум перед достижением нижнего предела температур.

Крейдс с сотр. [111] определили теплоемкость магния в интервале 12—320° К. Из своих данных они вычислили энтальпию и энтропию при стандартных условиях.

Льюис [107] определил теплоемкость в интервале 75—288° К, причем для расчета  $C_v$  в этом интервале он предложил уравнение

$$C_p - C_v = 2,61 \cdot 10^{-5} C_p^2 T.$$

Данные Льюиса сведены в табл. 176.

Таблица 176

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $C_p$  И  $C_v$  МАГНИЯ, ПО ДАННЫМ ЛЬЮИСА [107].  
кал/град·моль

| T, °K | $C_p$ | $C_v$ | T, °K | $C_p$ | $C_v$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 74,9  | 2,9   | 2,87  | 155,2 | 5,08  | 5,00  |
| 78,3  | 3,03  | 3,00  | 172,4 | 5,31  | 5,22  |
| 83,5  | 3,33  | 3,30  | 192,6 | 5,55  | 5,44  |
| 92,1  | 3,61  | 3,57  | 220,0 | 5,82  | 5,69  |
| 101,5 | 3,99  | 3,93  | 237,3 | 5,83  | 5,82  |
| 114,5 | 4,47  | 4,42  | 253,5 | 5,98  | 5,70  |
| 115,8 | 4,44  | 4,39  | 255,2 | 5,86  | 5,91  |
| 132,7 | 4,77  | 4,71  | 288,5 | 6,11  | —     |

Большинство авторов вычисляло истинные теплоемкости из своих опытных данных для средних теплоемкостей. Обе категории величин включены в сводные табл. 177 и 178.

В табл. 178 собраны данные для средних теплоемкостей твердого магния, расположенные по возрастающим средним величинам температурного интервала. При небольших интервалах (особенно при повышенных и высоких температурах) можно в первом приближении считать величину средней теплоемкости в данном интервале равной истинной теплоемкости при средней температуре интервала (таковы, например, данные Магнуса). Значения стандартной теплоемкости твердого магния, рекомендованные в справочниках Келли [95] и Россини [119], 5,7 кал/град·моль.

Таблица 177

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО МАГНИЯ

| Температура | Теплоемкость           |                               | Литературный источник | Автор           | Литературный источник |
|-------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
|             | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г-атом<br>град |                       |                 |                       |
| °C          | °K                     | °C                            | °K                    | °C              | °K                    |
| -263,2      | 10                     | —                             | 0,01                  | Келли           | [95]                  |
| -253,2      | 20                     | —                             | 0,12                  | Нернст, Истмен  | [96, 97]              |
| -248,2      | 25                     | —                             | 0,19                  | Келли           | [95]                  |
| -246,0      | 27,2                   | 0,0138                        | 0,335                 | Нернст и др.    | [96]                  |
| -243,2      | 30                     | —                             | 0,44                  | Нернст, Истмен  | [96, 97]              |
| -242,9      | 30,3                   | 0,0188                        | 0,458                 | Нернст и др.    | [96]                  |
| -234,2      | 39                     | 0,0347                        | 0,843                 | Истмен и др.    | [97]                  |
| -233,2      | 40                     | —                             | 0,86                  | Нернст и др.    | [96]                  |
| -228,1      | 45,1                   | 0,0501                        | 1,218                 | Нернст, Истмен  | [96, 97]              |
| -223,2      | 50                     | —                             | 1,47                  | Истмен          | [73, 96]              |
| -223,2      | 50                     | 0,0713                        | 1,74                  | Девар, Нернст   | [95]                  |
| -223,2      | 50                     | —                             | 1,41                  | Келли           | [97]                  |
| -213,2      | 60                     | —                             | 2,05                  | Истмен и др.    | [97]                  |
| -203,2      | 70                     | —                             | 2,62                  | То же           | [98]                  |
| -200        | 73,2                   | 0,1622                        | 3,949                 | Брюннер         | [96]                  |
| -198,8      | 74,4                   | 0,1297                        | 3,155                 | Нернст и др.    | [97]                  |
| -198,2      | 75                     | 0,119                         | 2,90                  | Истмен и др.    | [96, 97]              |
| -193,2      | 80                     | —                             | 3,14                  | Нернст и Истмен | [97]                  |
| -183,2      | 90                     | —                             | 3,61                  | Истмен и др.    | [97]                  |
| -179,3      | 93,9                   | 0,1874                        | 4,558                 | Нернст и др.    | [96]                  |
| -173,2      | 100                    | —                             | 3,97                  | Истмен и др.    | [97]                  |
| -173,2      | 100                    | —                             | 3,77                  | Келли           | [95]                  |
| 101,6       | 101,6                  | 0,164                         | 3,99                  | Истмен и др.    | [97]                  |
| -136,2      | 137                    | 0,1867                        | 4,54                  | Эвальд          | [74]                  |
| -123,2      | 150                    | —                             | 5,12                  | Нернст, Истмен  | [96, 97]              |
| -123,2      | 150                    | —                             | 4,9                   | Келли           | [95]                  |
| -117,9      | 155,3                  | 0,209                         | 5,08                  | Брюннер         | [98]                  |
| -100        | 173,2                  | 0,2101                        | 5,116                 | Нернст и др.    | [96]                  |
| -73,2       | 200                    | —                             | 5,58                  | Истмен и др.    | [97]                  |
| -73,2       | 200                    | —                             | 5,38                  | Келли           | [95]                  |
| -39,2       | 234                    | 0,2311                        | 5,62                  | Эвальд          | [74]                  |
| -23,2       | 250                    | —                             | 5,83                  | Нернст, Истмен  | [96, 97]              |
| -15,4       | 257,8                  | 0,251                         | 6,11                  | Истмен и др.    | [97]                  |
| 0           | 273,2                  | 0,2386                        | 5,81                  | Брюннер         | [98]                  |
| 0           | 273,2                  | —                             | 6,02                  | Нернст, Истмен  | [96, 97]              |
| 0           | 273,2                  | 0,2413                        | 5,864                 | Поппема и др.   | [83, 84]              |
| 18          | 291,2                  | 0,242                         | 5,9                   | Сикемп          | [100]                 |
| 20          | 293,2                  | —                             | 5,97                  | —               | [57]                  |

| Температура |       | Теплоемкость           |                               | Литературный источник | Автор          | Температура |       | Теплоемкость           |                               | Литературный источник | Автор      |
|-------------|-------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------|-------------|-------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------|
| °C          | °K    | удельная<br>кал/г-град | атомная<br>кал/г-атом<br>град |                       |                | °C          | °K    | удельная<br>кал/г-град | атомная<br>кал/г-атом<br>град |                       |            |
| 24,9        | 298,1 | —                      | 6,08                          | [96, 97]              | Нернст, Истмен | 116,8       | 390   | —                      | 6,216                         | [102]                 | Саба и др. |
| 25          | 298,2 | —                      | 5,71                          | [95]                  | Келли          | 126,8       | 400   | —                      | 6,241                         |                       |            |
| 25,4        | 298,6 | 0,25                   | 6,08                          | [101]                 | Хонд и др.     | 136,8       | 410   | —                      | 6,266                         |                       |            |
| 25,4        | 298,6 | 0,2633                 | 6,4                           | [49]                  | Дитте          | 146,8       | 420   | —                      | 6,289                         |                       |            |
| 26,8        | 300   | —                      | 6,03                          | [97]                  | Истмен и др.   | 156,8       | 430   | —                      | 6,314                         |                       |            |
| 26,8        | 300   | 0,2421                 | 5,89                          | [74]                  | Эвальд         | 166,8       | 440   | —                      | 6,339                         |                       |            |
| 27,8        | 301   | —                      | 5,948                         | [102]                 | Саба и др.     | 176,8       | 450   | —                      | 6,363                         |                       |            |
| 28          | 301,2 | 0,2421                 | 5,9                           | [81]                  | Ланге          | 186,8       | 460   | —                      | 6,386                         |                       |            |
| 36,8        | 310   | —                      | 5,982                         | [102]                 | Саба и др.     | 196,8       | 470   | —                      | 6,414                         |                       |            |
| 46,8        | 320   | —                      | 6,013                         |                       |                | 197         | 470,2 | 0,2526                 | 6,14                          | [88]                  | Шюбел      |
| 50          | 323,2 | 0,246                  | 5,98                          | [88]                  | Шюбель         | 200         | 473,2 | 0,2691                 | 6,554                         | [98]                  | Брюннер    |
| 56,8        | 330   | —                      | 6,042                         |                       |                | 200         | 473,2 | 0,2627                 | 6,389                         | [88]                  | Шюбел      |
| 66,8        | 340   | —                      | 6,072                         | [102]                 | Саба и др.     | 200         | 473,2 | 0,267                  | 6,52                          | [100]                 | Сикемп     |
| 76,8        | 350   | —                      | 6,104                         |                       |                | 200         | 473,2 | 0,2624                 | 6,375                         |                       |            |
| 86,8        | 360   | —                      | 6,134                         |                       |                | 206,2       | 480   | —                      | 6,440                         | [102]                 | Саба и др. |
| 96,8        | 370   | —                      | 6,163                         | [88]                  | Шюбель         | 216,8       | 490   | —                      | 6,467                         |                       |            |
| 100         | 373,2 | 0,2525                 | 6,14                          | [98]                  | Брюннер        |             |       |                        |                               |                       |            |
| 100         | 373,2 | 0,2557                 | 6,226                         |                       |                |             |       |                        |                               |                       |            |
| 100         | 373,2 | 0,255                  | 6,26                          | [100]                 | Сикемп         |             |       |                        |                               |                       |            |
| 100         | 373,2 | 0,2518                 | 6,12                          | [83, 84]              | Поппема и др.  |             |       |                        |                               |                       |            |
| 100         | 373,2 | 0,257                  | 6,26                          | [21]                  | Поппема        |             |       |                        |                               |                       |            |
| 106,8       | 380   | —                      | 6,189                         | [102]                 | Саба и др.     |             |       |                        |                               |                       |            |

| Температура |       | Теплоемкость           |                               | Литературный источник | Автор      | Температура |       | Теплоемкость           |                               | Литературный источник | Автор       |
|-------------|-------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------|-------------|-------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|
| °C          | °K    | удельная<br>кал/г-град | атомная<br>кал/г-атом<br>град |                       |            | °C          | °K    | удельная<br>кал/г-град | атомная<br>кал/г-атом<br>град |                       |             |
| 226,8       | 500   | —                      | 6,493                         |                       |            | 400         | 673,2 | 0,2834                 | 6,887                         | [83, 84]              | Поппема     |
| 236,8       | 510   | —                      | 6,517                         |                       |            | 426,8       | 700   | 0,292                  | 7,09                          | [103]                 | Стэлл и др. |
| 246,8       | 520   | —                      | 6,541                         |                       |            | 426,8       | 750   | 0,298                  | 7,24                          |                       |             |
| 256,8       | 530   | —                      | 6,561                         |                       | Саба и др. | 500         | 773,2 | 0,3673                 | 8,944                         | [98]                  | Брюннер     |
| 266,8       | 540   | —                      | 6,583                         |                       |            | 500         | 773,2 | 0,2884                 | 7,014                         | [88]                  | Шюбел       |
| 270         | 543,2 | —                      | 6,591                         |                       |            | 500         | 773,2 | 0,299                  | 7,30                          | [100]                 | Сикемп      |
| 300         | 573,2 | 0,2728                 | 6,634                         | [88]                  | Шюбел      | 500         | 773,2 | 0,2939                 | 7,143                         |                       |             |
| 300         | 573,2 | 0,276                  | 6,78                          | [100]                 | Сикемп     | 526,8       | 800   | 0,305                  | 7,42                          | [83, 84]              | Поппема     |
| 300         | 573,2 | 0,2729                 | 6,631                         | [83, 84]              | Поппема    | 576,8       | 850   | 0,313                  | 7,61                          |                       |             |
| 300         | 573,2 | 0,279                  | 6,8                           | [21]                  | —          | 600         | 873,2 | —                      | 7,57                          | [100]                 | Сикемп      |
| 304         | 577,2 | 0,2605                 | 6,335                         | [88]                  | Шюбел      | 600         | 873,2 | 0,3045                 | 7,398                         | [83, 84]              | Поппема     |
| 325         | 598,2 | 0,3235                 | 7,87                          | [81]                  | Ланге      | 600         | 873,2 | 0,311                  | 7,57                          | [21]                  | —           |
| 400         | 673,2 | 0,2815                 | 6,846                         | [88]                  | Шюбел      | 625         | 898,2 | 0,4352                 | 10,63                         | [81]                  | Ланге       |
| 400         | 673,2 | 0,3171                 | 7,721                         | [98]                  | Брюннер    | 626,8       | 900   | 0,321                  | 7,81                          | [103]                 | Стэлл и др. |
| 400         | 673,2 | 0,287                  | 7,04                          | [100]                 | Сикемп     |             |       |                        |                               |                       |             |

Таблица 178

## СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО МАГНИЯ

| Средняя температура |        | Пределы температуры, °C |                  | Теплоемкость           |                            | Автор                       | Литературный источник |
|---------------------|--------|-------------------------|------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| °C                  | °K     | от                      | до               | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г-атом·град |                             |                       |
| -225                | 48,2   | -253                    | -196             | 0,0713                 | 1,74                       | Девар                       | [73]                  |
| -137,05             | 136,15 | -195,9                  | -78,2            | 0,1550                 | 3,78                       |                             |                       |
| -135,65             | 137,55 | -191,6                  | -79,7            | 0,1867                 | 4,55                       | Эвальд                      | [74]                  |
| -132,5              | 140,70 | -186                    | -79              | 0,189                  | 4,6                        | Бехв                        | [75]                  |
| -90,55              | 182,65 | -195,9                  | +14,8            | 0,2068                 | 5,05                       | Девар                       | [73]                  |
| -86,5               | 186,7  | -190                    | +17              | 0,2046                 | 4,98                       | Шимпфф                      | [76]                  |
| -86,5               | 186,7  | -190                    | +17              | 0,2068                 | 5,03                       | Грюнайзен                   | [77]                  |
| -85                 | 188,2  | -188                    | +18              | 0,222 <sub>2</sub>     | 5,4                        | Нордмайер                   | [78]                  |
| -84                 | 189,2  | -188                    | +20              | 0,208                  | 5,06                       | Грюнайзен, Ричардс, Джексон | [77, 79]              |
| -84                 | 189,2  | -186                    | +18              | 0,210                  | 5,1                        | Бехв                        | [75]                  |
| -82,5               | 190,7  | -185                    | +20              | 0,223 <sub>4</sub>     | 5,44                       | Нордмайер                   | [80]                  |
| -82,5               | 190,7  | -185                    | +20              | 0,222                  | 5,4                        | Ланге                       | [81]                  |
| -59,9               | 213,3  | -79,4                   | +19,5            | 0,2311                 | 5,62                       | Брюннер                     | [82]                  |
| -38,8               | 234,4  | -77,6                   | 0                | 0,2311                 | 5,62                       | Эвальд                      | [74]                  |
| -31                 | 242,2  | -79                     | +17              | 0,2284                 | 5,55                       | Шимпфф                      | [76]                  |
| -30,5               | 242,7  | -79                     | +18              | 0,233                  | 5,67                       | Бехв                        | [75]                  |
| -9,2                | 264,0  | -37,9                   | +19,5            | 0,237                  | 5,7                        | Брюннер                     | [82]                  |
| 10                  | 283,2  | 0                       | 20               | 0,2423                 | 5,9                        | Поппема                     | [83, 84]              |
| 28                  | 301,2  | 1                       | 55,0             | 0,2421                 | 5,9                        | Эвальд                      | [74]                  |
| 50                  | 323,2  | 0                       | 99,907<br>99,717 | 0,2466                 | 6,0                        | Поппема                     | [83, 84]              |
| 58                  | 331,2  | 17                      | 99               | 0,246                  | 6,0                        | Войт                        | [85]                  |
| 58                  | 331,2  | 16                      | 100              | 0,2486                 | 6,05                       | Магнус                      | [86]                  |
| 58,5                | 331,7  | 17                      | 100              | 0,2475                 | 6,02                       | Шимпфф                      | [76]                  |
| 58                  | 331,2  | 16                      | 100              | 0,24865                | 6,05                       | Магнус                      | [87]                  |
| 58,5                | 331,7  | 17                      | 100              | 0,2485                 | 6,04                       | Грюнайзен                   | [77]                  |
| 58,5                | 331,7  | 17                      | 100              | 0,248                  | 6,04                       | Ланге                       | [81]                  |
| 59                  | 332,2  | 18                      | 100              | 0,2469                 | 6,00                       | Шюбел                       | [88]                  |
| 60                  | 333,2  | 20                      | 100              | 0,2492                 | 6,06                       | Штюкер                      | [89]                  |
| 60                  | 333,2  | 20                      | 100              | —                      | 6,0                        | Ричардс                     | [79]                  |
| 60                  | 333,2  | 20                      | 100              | 0,2477                 | 6,04                       | Поппема                     | [83, 84]              |
| 60                  | 333,2  | 20                      | 100              | 0,24922                | 6,06                       | Залезинский                 | [90]                  |
| 60,92               | 334,12 | 23                      | 98,84            | 0,2495                 | 6,07                       | Брюннер                     | [82]                  |
| 62                  | 335,2  | 23                      | 99               | 0,2499                 | 6,09                       | Реньо                       | [91]                  |
| 85                  | 358,2  | 18                      | 152              | 0,2504                 | 6,11                       | Шюбел                       | [88]                  |
| 85                  | 358,2  | 20                      | 150              | 0,25348                | 6,16                       | Залезинский                 | [90]                  |
| 102                 | 375,2  | 23                      | 181              | 0,2557                 | 6,23                       | Брюннер                     | [82]                  |
| 107,5               | 380,7  | 18                      | 197              | 0,2526                 | 6,15                       | Шюбел                       | [88]                  |
| 109                 | 382,2  | 18                      | 200              | 0,2530                 | 6,15                       | Залезинский                 | [90]                  |
| 110                 | 383,2  | 20                      | 200              | 0,25978                | 6,34                       | Залезинский                 | [90]                  |

Продолжение табл. 178

| Средняя температура |       | Пределы температуры |                    | Теплоемкость           |                            | Автор             | Литературный источник |
|---------------------|-------|---------------------|--------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|
| °C                  | °K    | от                  | до                 | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г-атом·град |                   |                       |
| 123                 | 396,2 | 0                   | { 247,2<br>247,05  | 0,2539                 | 6,19                       | Поппема           | [83, 84]              |
| 135                 | 408,2 | 20                  | 250                | 0,26612                | 6,49                       | Залезинский       | [90]                  |
| 137                 | 410,2 | 18                  | 256                | 0,2565                 | 6,24                       | Магнус            | [86, 87]              |
| 150                 | 423,2 | 0                   | 300                | —                      | 5,84                       | Шимпфф, Истмен    | [76, 92]              |
| 160                 | 433,2 | 20                  | 300                | 0,27320                | 6,65                       | Залезинский       | [90]                  |
| 161                 | 434,2 | 18                  | 304                | 0,2605                 | 6,35                       | Шюбел             | [88]                  |
| 174,5               | 447,9 | 0                   | { 348,97<br>348,92 | 0,2596                 | 6,34                       | Поппема           | [83, 84]              |
| 174,5               | 447,7 | 0                   | { 349,43<br>349,42 | 0,2600                 | 6,34                       |                   |                       |
| 185                 | 458,2 | 20                  | 350                | 0,2808                 | 6,83                       | Штюкер            | [89]                  |
| 185                 | 458,2 | 20                  | 350                | 0,28081                | 6,83                       | Залезинский       | [90]                  |
| 200                 | 473,2 | 150                 | 250                | 0,25 <sub>8</sub>      | 6,27                       | Авбери и Гриффитс | [93]                  |
| 209                 | 473,2 | 18                  | 400                | 0,2631                 | 6,4                        | Шюбел             | [88]                  |
| 210                 | 487,2 | 20                  | 400                | 0,28833                | 7,05                       | Залезинский       | [90]                  |
| 223                 | 496,2 | 18                  | 428                | 0,2647                 | 6,45                       | Шюбел             | [88]                  |
| 227,5               | 500,7 | 0                   | { 455,24<br>455,34 | 0,2660                 | 6,48                       | Поппема           | [83, 84]              |
| 228                 | 501,2 | 0                   | 456,24             | 0,2653                 | 6,45                       |                   |                       |
| 234,9               | 508,1 | 24,8                | 445                | 0,2798                 | 6,81                       | Брюннер           | [82]                  |
| 235                 | 508,2 | 20                  | 450                | 0,2969                 | 7,23                       | Залезинский       | [90]                  |
| 259                 | 532,2 | 18                  | 500                | 0,2680                 | 6,53                       | Шюбел             | [88]                  |
| 260                 | 533,2 | 20                  | 500                | 0,30414                | 7,32                       | Залезинский       | [90]                  |
| 275                 | 548,2 | 0                   | { 350,24<br>350,20 | 0,2702                 | 6,59                       | Поппема           | [83, 84]              |
| 278                 | 551,2 | 17                  | 539                | 0,2780                 | 6,76                       | Магнус            | [86]                  |
| 278                 | 551,2 | 17                  | 539                | { 0,2773<br>0,2788     | 6,75                       | Магнус            | [87]                  |
| 285                 | 558,2 | 20                  | 550                | 0,31105                | 7,33                       | Залезинский       | [90]                  |
| 300                 | 573,2 | 250                 | 350                | 0,26 <sub>4</sub>      | 6,42                       | Авбери и Гриффитс | [93]                  |
| 310                 | 583,2 | 20                  | 600                | 0,32089                | 7,35                       | Залезинский       | [90]                  |
| 322,5               | 595,7 | 20                  | 625                | 0,2823                 | 6,86                       |                   |                       |
| 324                 | 597,2 | 22                  | 625                | 0,2823                 | 6,87                       | Рооз              | [94]                  |
| 334                 | 607,2 | 18                  | 650                | 0,2768                 | 6,75                       |                   |                       |
| 335                 | 608,2 | 20                  | 650                | 0,3300                 | 8,03                       | Штюкер            | [89]                  |
| 335                 | 608,2 | 20                  | 650                | 0,32996                | 7,38                       | Залезинский       | [90]                  |
| 357,5               | 630,7 | 100                 | 615                | —                      | 6,00                       | Истмен и др.      | [92]                  |

Продолжение табл. 178

| Средняя температура |       | Пределы температуры |     | Теплоемкость           |                            | Автор             | Литературный источник |
|---------------------|-------|---------------------|-----|------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|
| °C                  | °K    | от                  | до  | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |                   |                       |
| 400                 | 673,2 | 350                 | 450 | 0,28 <sub>0</sub>      | 6,81                       | Авбери и Гриффитс | [93]                  |
| 500                 | 773,2 | 450                 | 550 | 0,29 <sub>6</sub>      | 7,2                        |                   |                       |
| 545                 | 818,2 | 540                 | 550 | 0,29 <sub>6</sub>      | 7,2 <sub>0</sub>           |                   |                       |
| 587,5               | 860,7 | 550                 | 625 | 0,30 <sub>0</sub>      | 7,3 <sub>0</sub>           |                   |                       |
| 600                 | 873,2 | 550                 | 650 | 0,30 <sub>0</sub>      | 7,3 <sub>0</sub>           |                   |                       |
| 718                 | 991,2 | 650                 | 775 | 0,284                  | 6,91                       | Залезинский       | [90]                  |

Уравнение для своих данных дали:  
Колмен и Эджертон [53] для атомной теплоемкости

$$C_p = 6,53 + 0,0026(T - 480) \quad (480 - 720^\circ \text{K}),$$

по этому уравнению

|                                         |      |       |                   |
|-----------------------------------------|------|-------|-------------------|
| $T, ^\circ\text{K}$                     | 500  | 600   | 700               |
| $C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ | 6,59 | 6,851 | 7,11 <sub>2</sub> |

Шварц [112] для удельной теплоемкости

$$c_p = 0,242 + 1,05 \cdot 10^{-4}t \quad (18 - 500^\circ \text{C}),$$

по этому уравнению

|                                      |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$                  | 18    | 100   | 400   |
| $c_p, \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ | 0,243 | 0,252 | 0,284 |

Вычисленные по этому уравнению данные близки к опытным, полученным Сикемпом [100].

Тредвелл и Хартнагель [113] определил для атомной теплоемкости уравнение

$$C_p = 6,00 + 2,67 \cdot 10^{-3} (T - 300),$$

справедливое для следующих температур ( $^\circ\text{K}$ ): 298,2; 300; 350; 400; 600; 800 и 924°K. По этому уравнению

|                                         |                   |       |      |
|-----------------------------------------|-------------------|-------|------|
| $T, ^\circ\text{K}$                     | 298,2             | 400   | 800  |
| $C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ | 6,00 <sub>6</sub> | 6,267 | 7,34 |

Клаузиус и Воган [106] для атомной теплоемкости дают уравнение

$$C_p = 5,27 + 2,62 \cdot 10^{-3}T \quad (100 - 600^\circ \text{C}),$$

совпадающее с опытными данными Сикемпа [100]. По этому уравнению

|                                         |      |      |      |
|-----------------------------------------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$                     | 100  | 300  | 600  |
| $C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ | 6,26 | 6,78 | 7,57 |

Поппема с сотр. [83, 84] для атомной теплоемкости дает уравнение

$$C_p = 5,8637 + 0,25585 \cdot 10^{-2}t - 0,1148 \cdot 10^{-8}t^2,$$

хорошо согласующееся с собственными опытными данными авторов во всем интервале (0—600°С).

По этому уравнению

|                                                      |        |         |       |       |
|------------------------------------------------------|--------|---------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$                                  | 0      | 100     | 400   | 600   |
| $C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$ | 5,8637 | 6,11954 | 6,887 | 7,398 |

Уравнение Хонда и Токунага [114] справедливо в интервале 20—650°С:

$$C_p = 5,33 + 2,45 \cdot 10^{-3}T - 0,103 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (\pm 1\%).$$

По этому уравнению

|                                                      |      |       |       |
|------------------------------------------------------|------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$                                  | 20   | 100   | 400   |
| $C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$ | 5,85 | 6,191 | 6,957 |

Уравнение Келли [116] для теплоемкости твердого магния:

$$C_p = 4,97 + 3,04 \cdot 10^{-3}T + 0,04 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (\pm 0,2\%; 298 - 923^\circ \text{K})$$

По этому уравнению

|                                                      |      |       |       |
|------------------------------------------------------|------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$                                  | 298  | 600   | 900   |
| $C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$ | 5,92 | 6,801 | 7,715 |

Кубашевский и Эванс [118] со ссылкой на работу [127] предлагают следующее уравнение:

$$C_p = 5,33 + 2,45 \cdot 10^{-3}T - 0,103 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (\pm 1,0\% \quad 293 - T_{\text{пл}}^\circ \text{K}).$$

Из последних данных для высоких температур представляет интерес уравнение Стэлла и Мак-Дональда [103], вычисленное

из опытных величин энтальпий:

$$c_p = 0,1835 + 0,03152T + 1360,5T^{-2} \quad (700 - 923^\circ \text{ K}),$$

$$C_p = 4,463 + 3,697 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2},$$

по этому уравнению

|                                        |        |        |        |
|----------------------------------------|--------|--------|--------|
| $T, ^\circ\text{K}$                    | 700    | 800    | 900    |
| $c_p, \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ | 0,2975 | 0,3071 | 0,3222 |

Измерения производились на дважды сублимированном магнии чистотой 99,95—99,98% методом капельного калориметра.

Теплоемкость твердого и жидкого магния в точке плавления. По данным Тредвелла с сотр. [115], удельная теплоемкость в точке плавления равна:

$$c_p (\text{тв}) = 0,298, \text{ а } c_p (\text{ж}) = 0,3738.$$

Последняя величина ими найдена из  $c_p$  (тв) и из теплоты плавления. Используя уравнение Стэлла и Мак-Дональда [103], для твердого и жидкого магния получаем:

$$c_p (\text{тв}) = 0,3251 \text{ и } c_p (\text{ж}) = 0,3160.$$

Теплоемкость жидкого магния. По Хонду и Токунага [114], теплоемкость жидкого магния постоянна в интервале 650—860°С с точностью  $\pm 3,5\%$  и равна  $8,1 \pm 0,3$ . Келли [109] также считает ее постоянной в интервале 923—1048°К и с точностью  $\pm 10\%$ , равной  $7,4 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ .

Авбери с сотр. [93] и Залезинский с сотр. [90] определяли среднюю теплоемкость (табл. 179). Тредвелл с сотр. [61] и Стэлл и Мак-Дональд [103] указывают на рост теплоемкости жидкого магния с температурой. Их данные имеют близкие значения.

Стэлл и Мак-Дональд [103], используя опытные величины энтальпий для очень чистого магния (99,95—99,98%), вычислили уравнение для теплоемкости жидкого магния:

$$c_p = 0,2176 + 0,03107T - 484,63T^{-2},$$

справедливое в интервале 700—1100°К. На основании этих данных рекомендуется средняя теплоемкость в интервале 923—2400°К  $C_p = 7,9 \pm 0,2 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ .

Авторы настоящего справочника рекомендуют для металлургических расчетов пользоваться значениями теплоемкости магния в интервале 298—3000°К, по Стэллу и Синке [125] (см. табл. 185).

Таблица 179  
СРЕДНИЕ И ИСТИННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОГО МАГНИЯ

| Температура<br>°С | Теплоемкость           |                           | Автор                         | Литературный источник |
|-------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|
|                   | удельная<br>кал/г·град | молярная<br>кал/моль·град |                               |                       |
| 650—750           | 0,266                  | 6,469                     | Авбери и Гриффитс             | [93]                  |
| 650—775           | 0,280                  | 6,809                     | } Залезинский                 | [90]                  |
| 650—775           | 0,288                  | 7,004                     |                               |                       |
| 650—1127          | 0,284                  | 6,907                     | —                             | [21]                  |
| 650—860           | —                      | 7,80                      | Келли                         | [116]                 |
| 650—857           | —                      | $8,1 \pm 0,3$             | Хонд с сотр.                  | [114]                 |
| 650,8             | —                      | $8,1 \pm 0,28$            | Кубашевский                   | [63]                  |
| 726,8             | —                      | 7,716                     | } Тредвелл,<br>Амман и Цуррер | [61]                  |
| 826,8             | —                      | 7,815                     |                               |                       |
| 926,8             | —                      | 7,945                     |                               |                       |
| 1026,8            | —                      | 8,075                     |                               |                       |
| 1119,8            | —                      | 8,204                     |                               |                       |
| 676,8             | 0,319                  | 8,324                     |                               |                       |
| 726,8             | 0,324                  | 7,75                      |                               |                       |
| 776,8             | 0,329                  | 7,88                      | } Стэлл и<br>Мак-Дональд      | [103]                 |
| 826,8             | 0,335                  | 8,01                      |                               |                       |
|                   |                        | 8,14                      |                               |                       |

Теплоемкость газообразного магния. Стандартная теплоемкость газообразного магния рекомендуется в различных справочниках: Россини [119]  $4,968 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ , Стэлл и Синке [125]  $4,97 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ .

Теплота плавления магния. В табл. 180 приведены данные различных авторов, определявших теплоту плавления магния.

Таблица 180  
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ МАГНИЯ

| Теплота плавления             |            | Автор                             | Год  | Литературный источник |
|-------------------------------|------------|-----------------------------------|------|-----------------------|
| кал/г                         | кал/моль   |                                   |      |                       |
| Калориметрические определения |            |                                   |      |                       |
| 58,0                          | 1410,6     | Ричардс . . . . .                 | 1910 | [79]                  |
| 72,0                          | 1750       | Рооз . . . . .                    | 1916 | [94]                  |
| 46,5                          | 1130       | Авбери и Гриффитс . . . . .       | 1926 | [93]                  |
| —                             | 1703       | — . . . . .                       | 1926 | [57]                  |
| 55,5                          | 1350       | Залезинский и Зулинский . . . . . | 1928 | [90]                  |
| —                             | 2000 ± 120 | Рейнхарц . . . . .                | 1945 | [117]                 |
| 88 ± 2                        | 2140 ± 50  | Стэлл и Мак-Дональд . . . . .     | 1955 | [103]                 |

Продолжение табл. 180

| Теплота плавления                                             |          | Автор                         | Год  | Литературный источник |
|---------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------|------|-----------------------|
| кал/г                                                         | кал/моль |                               |      |                       |
| <i>Величины, вычисленные из понижения точки затвердевания</i> |          |                               |      |                       |
| 70,0                                                          | 1700     | Рооз . . . . .                | 1916 | [94]                  |
| 46,0                                                          | 1120     | Залезинский и Зулинский . . . | 1928 | [90]                  |
| <i>Величины, рекомендуемые в различных справочниках</i>       |          |                               |      |                       |
| —                                                             | 2140     | Келли . . . . .               | 1960 | [116]                 |
| —                                                             | 2160     | Брицке . . . . .              | 1949 | [123]                 |
| —                                                             | 2200     | Россини . . . . .             | 1952 | [119]                 |
| —                                                             | 2100±100 | Кубашевский . . . . .         | 1958 | [118]                 |

Как видно, в современной литературе имеются расхождения в оценке величины  $L_{пл}$ ; рекомендуемая величина равна 2140 кал/моль.

Теплота испарения магния. В табл. 181 приведены данные по теплоте испарения магния.

Таблица 181

## ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ МАГНИЯ

| Температура<br>°C                                                                               | Теплота испарения |            | Автор                        | Год  | Литературный источник |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------|------------------------------|------|-----------------------|
|                                                                                                 | кал/г             | кал/моль   |                              |      |                       |
| Калориметрические определения                                                                   |                   |            |                              |      |                       |
| —                                                                                               | 1315              | 31580      | Ричардс . . . . .            | 1910 | [79]                  |
| —                                                                                               | 1700              | 41340      | Ван Аубел . . . . .          | 1913 | [1]                   |
| 965                                                                                             | 2020±80           | 49100±2000 | Татэ . . . . .               | 1914 | [120]                 |
| т. кип.                                                                                         | —                 | 32517      | Келли . . . . .              | 1935 | [54]                  |
| 1375° К                                                                                         | —                 | 32000      | Эйкен . . . . .              | 1936 | [60]                  |
| Величины, вычисленные из давлений насыщенного пара, теплоты сублимации, теплоты плавления и др. |                   |            |                              |      |                       |
| т. пл.                                                                                          | —                 | 33832      | Авбери и Гриффитс . . . . .  | 1926 | [93]                  |
| т. кип.                                                                                         | —                 | 32800      | Хартманн и Шнейдер . . . . . | 1929 | [50]                  |
| т. кип.                                                                                         | —                 | 32540      | Боур и Брюннер . . . . .     | 1934 | [121]                 |
| т. кип.                                                                                         | —                 | 32840      | Тредвелл . . . . .           | 1934 | [59]                  |
| 877                                                                                             | —                 | 33250      | Колмен, Эджерстон . . . . .  | 1935 | [122]                 |
| абс. 0                                                                                          | —                 | 34800      | Эйкен . . . . .              | 1936 | [60]                  |

Теплота испарения магния при 1107°С, рекомендуемая в различных справочниках (в кал/моль): Брицке [123] 32552, Россини [119] 31500 (при 1122°С), Кубашевский [118] 30500±1500 (при 1105°С) (при 25°С — 33600±2000), Келли [54] 32517 (при 25°С — 35146), Стэлл и Синке [125] 30750 (при 1117°С) и 35600 (при 25°С).

Принимая рекомендованные Келли [116] значения энтропии для жидкого и газообразного магния в точке кипения 20,92 и 43,20 э. е. соответственно, получим для теплоты испарения магния величину 31192 кал/моль.

Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной  $L_{исп} = 35600$  кал/моль.

Тредвелл и Амман [61] на основании давления пара жидкого магния и теплоемкостей составили уравнение для  $L_{исп}$  жидкого магния:

$$L_{исп} = 34800 - 2,025T$$

по этому уравнению

|                            |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$        | 25    | 650   | 1107  |
| $L_{исп}, \text{кал/моль}$ | 34296 | 32930 | 32000 |

по уравнению Келли [54]

$$L_{исп} = 35870 - 2,34T$$

|                            |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$        | 25    | 650   | 1107  |
| $L_{исп}, \text{кал/моль}$ | 35147 | 33630 | 22770 |

Используя последние данные Келли [116] по теплоемкости жидкого магния, авторы предлагают следующее уравнение:

$$L_{исп} = 35870 - 2,03T$$

|                            |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$        | 25    | 650   | 1107  |
| $L_{исп}, \text{кал/моль}$ | 35265 | 34000 | 33070 |

Теплота возгонки магния. В табл. 182 приведена теплота возгонки, вычисленная из давления пара твердого магния.

Величины, рекомендуемые в различных справочниках (в кал/моль): Брицке [123] 34400 (719°К), Кубашевский [118] 35000±2000 (при 25°С) (при 650°С 34000±1500), Россини [119] 35900 (при 25°С), Келли [54] 35907 (при 25°С). Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной  $L_{возг} = 35900$  кал/моль.

Зависимость теплоты возгонки магния от температуры представлена уравнением Смита и Свайта [62], составленным на ос-

Таблица 182

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ МАГНИЯ

| Температура<br>°K | $L_{\text{возг}}$<br>кал/моль | Автор                          | Год  | Литературный<br>источник |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------|
| 923               | 33962                         | Колмен, Эджерстон . . . . .    | 1934 | [53]                     |
| 719               | 34440                         | Колмен и Эджерстон . . . . .   | 1935 | [122]                    |
| 0                 | 34848*                        | } Колмен и Эджерстон . . . . . | 1934 | [53]                     |
| 0                 | 34935**                       |                                |      |                          |
| 0                 | 35330                         | Клаузиус и Воган . . . . .     | 1930 | [106]                    |
| 0                 | 35670 ± 630                   | Смит и Свайт . . . . .         | 1959 | [62]                     |
| 298               | 35600                         | Стэлл и Синке . . . . .        | 1956 | [125]                    |

\* Вычислено из уравнения

$$L_{0^{\circ}} = 4,575 A - \int_0^{T'} C_p(\text{г}) dT + \int_0^{T'} C_p(\text{тв}) dT,$$

где коэффициент  $A = 7527,0$  (из уравнения давления пара)  $C_p(\text{г}) = 5/2 R$ ;  $\int_0^T C_p(\text{тв}) dT$

между 0 и  $T' = 719,3^{\circ} \text{K}$  (средняя температура измерения упругости пара) равен 3985.

\*\* Следует из общего уравнения давления пара.

новании величины давления пара и целого ряда данных сигма-функций при температуре измерения:

$$L_{\text{возг}} = 35670 - 1,17T - 0,75 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,78 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Келли [54] дает уравнение

$$L_{\text{возг}} = 36560 - 1,23T - 0,665 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,678 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Расчет величины  $L_0 = \Delta H_0^{\circ}$  (теплота возгонки при  $0^{\circ} \text{K}$ ) из давления пара с помощью величин  $H_T - H_0$  для насыщенного пара и конденсированной фазы приводит к значениям, представленным в табл. 182.

Используя новое уравнение Келли [116] для теплоемкости твердого магния, можно написать его так:

$$L_{\text{возг}} = 36560 - 1,52 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,04 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

По этому уравнению

|                                      |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| $t, ^{\circ} \text{C}$               | 25    | 100   | 650   |
| $L_{\text{возг}}, \text{кал/г-атом}$ | 36438 | 36359 | 35274 |

### Энтальпия, энтропия, изобарные потенциалы, функции $\Phi'$ и $\Phi''$ магния

Энтальпия магния. Величины  $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$ ,

основанные на опытной кривой теплоемкости твердого магния, были вычислены в работе Митинг [124]; ее данные представлены в табл. 183.

Более поздние данные (для температур выше комнатной), заимствованные из справочника Стэлла и Синке [125] для твердого, жидкого и газообразного магния, представлены в табл. 184. Их же данные для энтальпии магния — идеального

Таблица 183

ЭНТАЛЬПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi'$  ТВЕРДОГО МАГНИЯ ПРИ НИЗКИХ  
ТЕМПЕРАТУРАХ [124]

| Температура |     | $C_p$<br>кал/г-атом-град | $H_T - H_0$<br>кал/г-атом | $\Phi'$<br>кал/г-атом-град | Температура |     | $C_p$<br>кал/г-атом-град | $H_T - H_0$<br>кал/г-атом | $\Phi'$<br>кал/г-атом-град |
|-------------|-----|--------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|-----|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| °C          | °K  |                          |                           |                            | °C          | °K  |                          |                           |                            |
| -263,2      | 10  | (0,02)                   | (0,042)                   | (0,001)                    | -33,2       | 240 | 5,73                     | 901                       | 3,31                       |
| -253,2      | 20  | (0,14)                   | (0,664)                   | (0,011)                    | -23,2       | 250 | 5,76                     | 959                       | 3,47                       |
| -243,2      | 30  | 0,45                     | 3,36                      | 0,037                      | -13,2       | 260 | 5,80                     | 1017                      | 3,62                       |
| -233,2      | 40  | 0,91                     | 10,0                      | 0,087                      | -3,2        | 270 | 5,84                     | 1075                      | 3,77                       |
| -223,2      | 50  | 1,48                     | 21,8                      | 0,163                      | 6,8         | 280 | 5,86                     | 1133                      | 3,91                       |
| -213,2      | 60  | 2,21                     | 40,3                      | 0,263                      | 16,8        | 290 | 5,87                     | 1192                      | 4,06                       |
| -203,2      | 70  | 2,90                     | 66,0                      | 0,386                      | 26,8        | 300 | 5,88                     | 1251                      | 4,20                       |
| -193,2      | 80  | 3,50                     | 98,1                      | 0,532                      | 46,8        | 320 | 5,93                     | 1369                      | 4,47                       |
| -183,2      | 90  | 3,90                     | 116                       | 0,694                      | 66,8        | 340 | 6,07                     | 1489                      | 4,73                       |
| -173,2      | 100 | 4,20                     | 176                       | 0,866                      | 86,8        | 360 | 6,20                     | 1612                      | 4,98                       |
| -163,2      | 110 | 4,44                     | 219                       | 1,05                       | 106,8       | 380 | 6,30                     | 1737                      | 5,23                       |
| -153,2      | 120 | 4,64                     | 265                       | 1,23                       | 126,8       | 400 | 6,40                     | 1864                      | 5,46                       |
| -143,2      | 130 | 4,80                     | 312                       | 1,41                       | 146,8       | 420 | 6,53                     | 1993                      | 5,69                       |
| -133,2      | 140 | 4,94                     | 360                       | 1,60                       | 166,8       | 440 | 6,69                     | 2125                      | 5,91                       |
| -123,2      | 150 | 5,06                     | 410                       | 1,78                       | 186,8       | 460 | 6,85                     | 2260                      | 6,13                       |
| -113,2      | 160 | 5,18                     | 462                       | 1,96                       | 206,8       | 480 | 7,00                     | 2398                      | 6,34                       |
| -103,2      | 170 | 5,27                     | 514                       | 2,14                       | 226,8       | 500 | 7,15                     | 2540                      | 6,54                       |
| -93,2       | 180 | 5,37                     | 567                       | 2,31                       | 246,8       | 520 | 7,30                     | 2683                      | 6,74                       |
| -83,2       | 190 | 5,45                     | 621                       | 2,49                       | 266,8       | 540 | 7,45                     | 2832                      | 6,94                       |
| -73,2       | 200 | 5,52                     | 676                       | 2,66                       | 286,8       | 560 | 7,61                     | 2982                      | 7,13                       |
| -63,2       | 210 | 5,59                     | 732                       | 2,83                       | 306,8       | 580 | 7,78                     | 3136                      | 7,32                       |
| -53,2       | 220 | 5,64                     | 788                       | 2,99                       | 326,8       | 600 | 7,93                     | 3293                      | 7,51                       |
| -43,2       | 230 | 5,69                     | 844                       | 3,15                       | 346,8       | 620 | 8,15                     | 3453                      | 7,69                       |

Примечание. При температуре 50, 100, 150, 200, 250 и  $273,2^{\circ} \text{K}$  в ИСТ [40] рекомендуются значения энтальпии соответственно: 21,6; 162,4; 394,3; 664,1; 948,4 и 1084,7 кал/г-атом.

Таблица 184

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ ТВЕРДОГО, ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО МАГНИЯ [125]

| Температура |       | $H_T^0 - H_{298,2}^0$<br>кал/г-атом |       | $S_T^0$<br>кал/г-атом-моль |       | $\Phi'$<br>$\Phi''$<br>кал/г-атом $\times$<br>$\times$ моль |      | Температура  |       | $H_T^0 - H_{298,2}^0$<br>кал/г-атом |       | $S_T^0$<br>кал/г-атом-моль |  | $\Phi'$<br>$\Phi''$<br>кал/г-атом $\times$<br>$\times$ моль |  |
|-------------|-------|-------------------------------------|-------|----------------------------|-------|-------------------------------------------------------------|------|--------------|-------|-------------------------------------|-------|----------------------------|--|-------------------------------------------------------------|--|
| °C          | °K    |                                     |       |                            |       |                                                             |      | °C           | °K    |                                     |       |                            |  |                                                             |  |
| Твердый     |       |                                     |       |                            |       |                                                             |      | Газообразный |       |                                     |       |                            |  |                                                             |  |
| 25          | 298   | 0                                   | 7,81  | 3,81                       | 7,81  | 1127                                                        | 1400 | 41074        | 43,19 | 13,00                               | 13,86 |                            |  |                                                             |  |
| 27          | 300   | 10                                  | 7,85  | 3,83                       | 7,82  | 1227                                                        | 1500 | 41570        | 43,53 | 15,02                               | 15,82 |                            |  |                                                             |  |
| 127         | 400   | 620                                 | 9,60  | 5,02                       | 8,05  | 1327                                                        | 1600 | 42070        | 43,85 | 16,81                               | 17,56 |                            |  |                                                             |  |
| 227         | 500   | 1256                                | 11,02 | 6,12                       | 8,51  | 1427                                                        | 1700 | 42560        | 44,15 | 18,42                               | 19,12 |                            |  |                                                             |  |
| 327         | 600   | 1920                                | 12,23 | 7,04                       | 9,03  | 1527                                                        | 1800 | 43060        | 44,44 | 19,86                               | 20,52 |                            |  |                                                             |  |
| 427         | 700   | 2610                                | 13,29 | 8,00                       | 9,57  | 1627                                                        | 1900 | 43560        | 44,71 | 21,16                               | 21,79 |                            |  |                                                             |  |
| 527         | 800   | 3330                                | 14,26 | 8,61                       | 10,10 | 1727                                                        | 2000 | 44060        | 44,96 | 22,33                               | 22,93 |                            |  |                                                             |  |
| 627         | 900   | 4095                                | 15,15 | 9,27                       | 10,60 | 1827                                                        | 2100 | 44550        | 45,20 | 23,55                               | 23,99 |                            |  |                                                             |  |
| 650         | 923   | 4275                                | 15,35 | 9,41                       | 10,71 | 1927                                                        | 2200 | 45050        | 45,43 | 24,41                               | 24,96 |                            |  |                                                             |  |
|             |       |                                     |       |                            |       | 2027                                                        | 2300 | 45550        | 45,66 | 25,34                               | 25,86 |                            |  |                                                             |  |
|             |       |                                     |       |                            |       | 2127                                                        | 2400 | 46040        | 45,87 | 26,19                               | 26,69 |                            |  |                                                             |  |
| 650         | 923   | 6415                                | 17,67 | 9,42                       | 10,72 | 2227                                                        | 2500 | 46540        | 46,07 | 26,98                               | 27,46 |                            |  |                                                             |  |
| 727         | 1000  | 7010                                | 18,29 | 10,09                      | 11,28 | 2327                                                        | 2600 | 47040        | 46,26 | 27,71                               | 28,17 |                            |  |                                                             |  |
| 827         | 1100  | 7810                                | 19,06 | 10,88                      | 11,96 | 2427                                                        | 2700 | 47540        | 46,45 | 28,40                               | 28,85 |                            |  |                                                             |  |
| 927         | 1200* | 8640                                | 19,78 | 11,59                      | 12,58 | 2527                                                        | 2800 | 48040        | 46,63 | 29,05                               | 29,48 |                            |  |                                                             |  |
| 927         | 1200* | 8580                                | 19,72 | 11,57                      | 12,57 | 2627                                                        | 2900 | 48540        | 46,81 | 29,66                               | 30,08 |                            |  |                                                             |  |
| 1027        | 1300  | 9490                                | 20,46 | 12,24                      | 13,16 | 2727                                                        | 3000 | 49040        | 46,91 | 30,165                              | 30,63 |                            |  |                                                             |  |
| 1027        | 1300* | 9360                                | 20,24 | 12,24                      | 13,05 |                                                             |      |              |       |                                     |       |                            |  |                                                             |  |
| 1127        | 1400* | 10140                               | 20,92 | 12,82                      | 13,67 |                                                             |      |              |       |                                     |       |                            |  |                                                             |  |

\* По данным Келли [116].

\* По данным Келли [116].

одноатомного газа в интервале температур 298—3000° К представлены в табл. 185.

Ими приняты значения:  $H_{298,2}^0 - H_0^0 = 1195$  кал/моль;  $\Delta H_{пл} = 2140$  кал/моль;  $\Delta H_{исп} = 30750$  кал/моль; стандартная энтропия  $S_{298}^0$  7,81 э. е. Для магния идеального одноатомного газа  $H_{298,2}^0 - H_0^0 = 1481$  кал/моль.

Келли [116] рекомендует следующие уравнения зависимости энтальпии от температуры:

для твердого магния

$$H_T - H_{298,2} = 4,97 + 1,52 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,04 \cdot 10^5 T^{-1} - 1604,$$

справедливое в интервале 298—923° К, точность 0,2%;  
для жидкого магния

$$H_T - H_{298,2} = 7,80 T - 780 \quad (\pm 0,1\%; 923 - 1400^\circ \text{ К});$$

Таблица 185

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАГНИЯ (ИДЕАЛЬНЫЙ ОДНОАТОМНЫЙ ГАЗ), ПО СТЕЛЛУ И СИНКЕ [125], В ИНТЕРВАЛЕ 298—3000° К И ПО КЕЛЛИ [116], В ИНТЕРВАЛЕ 3500—8000° К

(агрегатные состояния магния: до 923° К — твердый, 923 — 1378° К — жидкий)

| Температура |      | $C_p^0$<br>кал/г-атом-град | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/г-атом | $S_T^0$<br>кал/г-атом-град | $\Phi'$                |       | $\Phi''$ |  | Образование из стандартного состояния |                              |          |
|-------------|------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------|-------|----------|--|---------------------------------------|------------------------------|----------|
| °C          | °K   |                            |                                   |                            | кал/г-атом ×<br>× град |       |          |  | $\Delta H_T^0$<br>кал/г-атом          | $\Delta Z_T^0$<br>кал/г-атом | lg $K_p$ |
| 25          | 298  | 4,97                       | 0                                 | 35,51                      | 30,56                  | 35,51 |          |  | 35600                                 | 27341                        | 20,042   |
| 27          | 300  | 4,97                       | 9                                 | 35,54                      | 30,56                  | 35,51 |          |  | 35599                                 | 27292                        | —19,883  |
| 127         | 400  | 4,97                       | 506                               | 36,96                      | 31,99                  | 35,70 |          |  | 35486                                 | 24542                        | —13,410  |
| 227         | 500  | 4,97                       | 1003                              | 38,07                      | 33,11                  | 36,07 |          |  | 35347                                 | 21822                        | —9,539   |
| 327         | 600  | 4,97                       | 1500                              | 38,98                      | 34,01                  | 36,48 |          |  | 35180                                 | 19130                        | —6,968   |
| 427         | 700  | 4,97                       | 1996                              | 39,75                      | 34,78                  | 36,90 |          |  | 34986                                 | 14464                        | —5,140   |
| 527         | 800  | 4,97                       | 2493                              | 40,41                      | 35,45                  | 37,30 |          |  | 34763                                 | 13843                        | —3,782   |
| 627         | 900  | 4,97                       | 2990                              | 40,99                      | 36,02                  | 37,67 |          |  | 34495                                 | 11239                        | —2,729   |
| 727         | 1000 | 4,97                       | 3487                              | 41,52                      | 36,56                  | 38,04 |          |  | 32077                                 | 8847                         | —1,933   |
| 827         | 1100 | 4,97                       | 3984                              | 41,99                      | 37,02                  | 38,37 |          |  | 31774                                 | 6551                         | —1,301   |
| 927         | 1200 | 4,97                       | 4480                              | 42,42                      | 37,46                  | 38,69 |          |  | 31440                                 | 4272                         | —0,778   |
| 1027        | 1300 | 4,97                       | 4970                              | 42,82                      | 37,86                  | 39,00 |          |  | 31087                                 | 2019                         | —0,339   |
| 1127        | 1400 | 4,97                       | 5474                              | 43,19                      | 38,22                  | 39,28 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1227        | 1500 | 4,97                       | 5971                              | 43,53                      | 38,56                  | 39,55 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1327        | 1600 | 4,97                       | 6468                              | 43,85                      | 38,88                  | 39,81 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1427        | 1700 | 4,97                       | 6964                              | 44,15                      | 39,19                  | 40,06 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1527        | 1800 | 4,97                       | 7461                              | 44,44                      | 39,48                  | 40,30 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1627        | 1900 | 4,97                       | 7958                              | 44,71                      | 39,75                  | 40,53 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1727        | 2000 | 4,97                       | 8455                              | 44,96                      | 40,00                  | 40,74 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1827        | 2100 | 4,97                       | 8952                              | 45,20                      | 40,24                  | 40,94 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 1927        | 2200 | 4,97                       | 9448                              | 45,43                      | 40,47                  | 41,14 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2027        | 2300 | 4,97                       | 9945                              | 45,66                      | 40,70                  | 41,34 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2127        | 2400 | 4,97                       | 10443                             | 45,87                      | 40,90                  | 41,52 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2227        | 2500 | 4,98                       | 10940                             | 46,07                      | 41,11                  | 41,70 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2327        | 2600 | 4,98                       | 11438                             | 46,26                      | 41,30                  | 41,87 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2427        | 2700 | 4,99                       | 11937                             | 46,45                      | 41,48                  | 42,03 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2527        | 2800 | 5,00                       | 12436                             | 46,63                      | 41,66                  | 42,19 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2627        | 2900 | 5,01                       | 12937                             | 46,81                      | 41,84                  | 42,35 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2727        | 3000 | 5,02                       | 13438                             | 46,97                      | 41,99                  | 42,48 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 2227        | 3500 | —                          | 15980                             | 47,77                      | 42,79                  | 43,21 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 3727        | 4000 | —                          | 18610                             | 48,47                      | 43,45                  | 43,82 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 4227        | 4500 | —                          | 21400                             | 49,13                      | 44,03                  | 44,36 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 4727        | 5000 | —                          | 24410                             | 49,76                      | 44,58                  | 44,88 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 5727        | 6000 | —                          | 31355                             | 51,03                      | 45,57                  | 45,82 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 6727        | 7000 | —                          | 39955                             | 52,35                      | 46,44                  | 46,65 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |
| 7727        | 8000 | —                          | 50805                             | 53,79                      | 47,26                  | 47,44 |          |  | 0                                     | 0                            | 0        |

для газообразного магния

$$H_T - H_{298,2} = 4,97T - 1482 \quad (\pm 0,2\%; 923 - 3500^\circ \text{K}).$$

Энтродия магния. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости магния в интервале 11—228°K Клаузиус и Воган [106] и в интервале 74—289°K Истмен и Родебуш [97] получили одну и ту же величину стандартной энтропии твердого магния  $S_{298}^0 = 7,77 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Экстраполяция ниже 11,3°K вносит в величину  $S_{298}^0$  лишь 0,004 э. е.

В справочниках Келли [95] и Россини [119] рекомендуется величина  $S_{298}^0 = 7,77 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Брицке [123] рекомендует величину  $7,8 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . По более поздним данным (кривая теплоемкости в интервале 12—320°K), Крейдж с сотр. [111] приводит величину  $S_{298}^0 = 7,81 \text{ э. е.}$  Эта же величина рекомендуется в справочнике Стэлла и Синке [125] и в настоящем справочнике.

Энтродия плавления магния. Вследствие расхождения в теплотах плавления магния, имеющихся в современной литературе, мы получаем две величины для энтропии плавления (если брать крайние значения  $L_{\text{пл}}$ ):

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{2000}{923} = 2,167 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{2200}{923} = 2,383 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Россини [119] рекомендует величину  $\Delta S_{\text{пл}} = 2,40 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , Келли [116] дал величину  $2,32 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Энтродия испарения магния. Приращение энтропии при испарении в точке кипения (или эмпирическое правило Трутона) было найдено Хартманном и Шнейдером [52], Боуром и Брюннером [121], Тредвеллом и Хартнагелем [59] как  $L_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} = 23,8$ ; Келли [54] как  $L_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} = 23,6$ ; Тредвеллом, Амманом и Цуррером [61] как  $L_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} = 22,61$ ; Эйкенем [60] как  $L_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} = 23,2$ . Россини [119] рекомендует величину

$$\Delta S_{\text{исп}} = 22,60 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Принимая для теплоты испарения при 1117°С (температура кипения) величину  $30750 \text{ кал/моль}$ , получаем  $\Delta S_{\text{исп}} = 22,122 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Для расчета энтропий магния при различных температурах используем уравнения Келли для теплоемкости твердого и жид-

кого магния  $L_{\text{пл}} = 2140 \text{ кал/моль}$  и  $L_{\text{исп}} (1117^\circ) = 30750 \text{ кал/моль}$ , из которых следует:  
для Mg (тв)

$$S_T^0 = -21,48 + 11,45 \lg T + 3,04 \cdot 10^{-3}T - 0,02 \cdot 10^5 T^{-2};$$

из уравнения Стэлла и Мак-Дональда [103] для теплоемкости жидкого магния получаем:

для Mg (ж)

$$S_T^0 = -20,907 + 12,2 \lg T + 2,6 \cdot 10^{-3}T + 0,059 \cdot 10^5 T^{-2},$$

являющееся более точным, чем уравнение Келли.

$$S_T^0 = -35,63 + 17,95 \lg T;$$

для Mg (г)

$$S_T^0 = 7,04 + 11,45 \lg T.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины энтропии в основном совпадают с заимствованными величинами, приведенными в табл. 184.

Энтродия газообразного магния. Клаузиус и Воган [106] из экспериментальных термодинамических данных (энтропия твердого магния, данные по высокотемпературным теплоемкостям и давление пара) нашли для Mg (г) величину  $S_{298}^0 = 35,29 \text{ э. е.}$

Квантово-статистический расчет [106] для Mg (г), рассматриваемого как идеальный одноатомный газ, дает величину  $S_{298}^0 = 35,52$ . Величины, приводимые в основных современных справочниках: Россини [119]  $35,504 \text{ э. е.}$ , Келли [95] и Стэлл и Синке [125]  $35,51 \pm 0,01 \text{ э. е.}$  Значения энтропии газообразного магния (идеальный одноатомный газ) в интервале 298—8000°K, рассчитанные статистическим методом по данным Стэлла и Синке [125] и Келли [116], представлены в табл. 185.

Изменение изобарного потенциала для фазовых превращений магния. Стандартная свободная энергия процесса испарения жидкого магния, по Келли [54], составляет  $27010 \text{ кал/моль}$ , а уравнение изменения свободной энергии процесса

$$\Delta Z_T^0 = 35870 + 5,60T \lg T - 43,58T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 27014.$$

Уравнение изменения свободной энергии при сублимации:

$$\Delta Z_T^0 = 36560 + 2,83T \lg T + 0,665 \cdot 10^{-3}T -$$

$$- 0,339 \cdot 10^5 T^{-1} - 36,74T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 27646 \text{ кал/моль}.$$

Россини [119] рекомендует для  $\Delta Z_{298}^0$  возгонки магния пользоваться величиной 27600 кал/моль, а для реакции  $\text{Mg (т)} \rightarrow \text{Mg (г)}$  при 25°С

$$\lg K_p = \lg P \text{ (атм)} = -20,23.$$

Для примера приведем вывод уравнения для  $\Delta Z_T^0$  как функции температуры при фазовых превращениях магния.

Принимаем следующие уравнения теплоемкостей магния в различных фазовых состояниях:  
для  $\text{Mg (тв)}$

$$C_p = 4,97 + 3,04 \cdot 10^{-3}T + 0,04 \cdot 10^{-5}T^2,$$

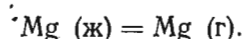
для  $\text{Mg (ж)}$  [103]

$$C_p = 5,292 + 2,60 \cdot 10^{-3}T - 0,118 \cdot 10^{-5}T^2,$$

для  $\text{Mg (г)}$

$$C_p = 4,97.$$

Испарение магния можно выразить аналогично химической реакции:



Изменение теплоемкости  $\Delta C_p = C_p \text{ (г)} - C_p \text{ (ж)}$ :

$$\Delta C_p = -0,32 - 2,60 \cdot 10^{-3}T + 0,118 \cdot 10^{-5}T^2$$

и теплоту испарения

$$L_{\text{исп}} = L_{0 \text{ исп}} + \int_0^T \Delta C_p dT = L_{0 \text{ исп}} - 0,32T - 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,118 \cdot 10^{-5}T^3.$$

Подставляя  $T = 1390^\circ \text{K}$ ,  $L_{\text{исп}} = 30750 \text{ кал/моль}$ , получаем  $L_{0 \text{ исп}} = 32593,5 \text{ кал/моль}$ .

Исходя из уравнения

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta Z^0}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} = -\frac{L_{\text{исп}}}{T^2},$$

получаем

$$\Delta Z^0 = -T \int \frac{L_{\text{исп}}}{T^2} dT + IT.$$

Подставляя в это уравнение вместо  $L_{\text{исп}}$  его значение и интегрируя, получаем

$$\Delta Z_T^0 = 32593 + 0,32 \cdot 2,303T \lg T + 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,059 \cdot 10^{-5}T^{-1} + IT.$$

Для нахождения величины  $I$  используем давление насыщенного пара жидкого магния по уравнению

$$\Delta Z_T^0 = -RT \ln P_{\text{нас}}.$$

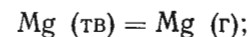
Среднее значение константы  $I$  равно 30,28. Таким образом, мы приходим к уравнению

$$\text{Mg (ж)} = \text{Mg (г)};$$

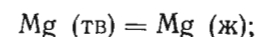
$$\Delta Z_T^0 = 32593 + 0,735T \lg T + 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,059 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 27,54T;$$

при  $T = 1390^\circ \text{K}$   $\Delta Z_T^0 = 42 \text{ кал/моль}$ .

Аналогичным образом можно составить уравнение для возгонки и, как разность уравнений для возгонки и испарения, уравнение для плавления:



$$\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 36022 + 1,52 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 28,07T$$



$$\Delta Z_{\text{пл}}^0 = 3429 - 0,735T \lg T - 0,22 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,079 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 0,53T,$$

при  $T = 923^\circ \text{K}$   $\Delta Z_{\text{пл}}^0 = 750 \text{ кал/моль}$ .

Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для магния. В табл. 183 приведены значения функции  $\Phi'$ , вычисленные в работе Митинг [124] по уравнению

$$\Phi' = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT.$$

В табл. 184 и 185 приведены значения функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$ , вычисленные по уравнениям:

$$\Phi' = -\frac{Z_T^0 - H_0}{T} = -\frac{H_T - H_0}{T} + S_T^0$$

и

$$\Phi'' = -\frac{Z_T^0 - H_{298}}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^0.$$

В табл. 184 значения функции  $\Phi'$  рассчитаны авторами.

§ 14. ОКИСЬ МАГНИЯ MgO ( $M = 40,311$ )

Молекулярный объем, по данным Бекенкампа [128], составляет 11,2; Гейслер [129] предлагает величину 11,37 см<sup>3</sup>/моль.

Кристаллическая структура MgO. Окись магния имеет кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl [130]. Класс симметрии  $O_h^5$  [130, 131], параметр  $a$  решетки в Å, определенный рентгенографически, представлен в табл. 186, а определенный методом электронной дифракции — в табл. 187.

Таблица 186

ПАРАМЕТР  $a$  РЕШЕТКИ MgO, ОПРЕДЕЛЕННЫЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИ

| $a$ , Å                     | Автор              | Год  | Источник |
|-----------------------------|--------------------|------|----------|
| 4,203                       | Уайкофф            | 1925 | [132]    |
| 4,208 ± ±0,0 <sub>2</sub> 1 | Брох и Гольдшмит   | 1926 | [133]    |
| 4,205                       | Брох               | 1927 | [134]    |
|                             | Натта и Пас-серини | 1926 | [135]    |
| 4,201 ± ±0,0 <sub>2</sub> 3 | Бюссем и Кеберих   | 1932 | [136]    |
| 4,203 ± при 22° С           | Бюссем с сотр.     | 1935 | [137]    |

Таблица 188

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА  $a$  MgO ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО БЮССЕМУ И ДР. [137]

| Температура |     | $a$ , Å | Температура |      | $a$ , Å |
|-------------|-----|---------|-------------|------|---------|
| °С          | °К  |         | °С          | °К   |         |
| -173        | 100 | 4,1976  | 500         | 773  | 4,2289  |
| -54         | 219 | 4,1996  | 750         | 1023 | 4,2430  |
| +22         | 295 | 4,2034  | 1000        | 1273 | 4,26215 |
| 250         | 523 | 4,2145  | 1250        | 1523 | 4,2779  |
| 295         | 568 | 4,2186  | 1300        | 1573 | 4,2819  |

Таблица 187

ПАРАМЕТР  $a$  РЕШЕТКИ MgO, ОПРЕДЕЛЕННЫЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

| $a$ , Å        | Автор                | Год  | Источник |
|----------------|----------------------|------|----------|
| 4,18           | Понт                 | 1929 | [138]    |
| 4,20           |                      |      |          |
| 4,188          | Дербишайр и Купер    | 1934 | [139]    |
| 4,192 ± ±0,008 | Шишаков и Татаринова | 1934 | [140]    |

В справочнике Ланге [81] рекомендуется величина  $a = 4,203$ . В табл. 188 показана зависимость параметра решетки  $a$  химически чистого MgO от температуры.

Плотность MgO. По данным, полученным рентгенографически, плотность окиси магния MgO равна 3,545 г/см<sup>3</sup> [141] и 3,57 г/см<sup>3</sup> [134]. Билтц [142] дает величину 3,577 г/см<sup>3</sup>. Понт [143] электронографически определил плотность

3,62 г/см<sup>3</sup>. Величины, рекомендуемые в различных справочниках Ланге [81] 3,65 г/см<sup>3</sup>, Гудман [21] 3,58 г/см<sup>3</sup>.

Кольгров с сотр. [144] на основе расчета рентгенограмм показали, что теоретическая плотность чистого MgO составляет 3,58 г/см<sup>3</sup>.

Коэффициент термического расширения MgO. Объемный коэффициент термического расширения в зависимости от температуры, измеренный Силениусом и Гольцманом [145] на кристаллах MgO, подвергнутых перегонке, представлен в табл. 189.

Между 120 и 270° С Истменом [146] найдено соотношение

$$\alpha_v = [1140 + 0,92(t - 120)] 10^{-8}.$$

Шарма [147] вплоть до 710° С для коэффициента термического расширения предлагает соотношение

$$\alpha_v = 0,041098 + 0,05865t - 0,011052t^2.$$

Отдельные значения коэффициента термического расширения MgO (средние значения для интервала температур, указанных под знаком  $\alpha_{t,t'}$ ) были получены Бюссемом [136]:  $\alpha_{20^\circ, 1300^\circ} = 14,45 \cdot 10^{-6}$ ; Хайндом с сотр. [148]  $\alpha_{30^\circ, 75^\circ} = 12,0 \cdot 10^{-6}$ ; Бриджменом [149]  $\alpha_{0^\circ, 1600^\circ} = 14,29 \cdot 10^{-6}$ .

Температура плавления MgO. Окись магния плавится при  $2800 \pm 13^\circ \text{С}$  [150]; Руфф [151] дает  $2580^\circ \text{С}$ . Дюранд [152] вычислил из упругих параметров температуру плавления  $2850^\circ \text{К}$ . Честер [153] из постоянной решетки, заряда иона и атомного веса нашел  $t_{\text{пл}} = 3073^\circ \text{К}$ . Значения температуры плавления, приводимые в основных современных справочниках, также сильно различаются между собой: по Кубашевскому [118],  $2800^\circ \text{С}$ , по Келли [67],  $2915^\circ \text{К}$ , по Россини [119],  $3173^\circ \text{К}$ .

Температура кипения MgO. Окись магния закипает в любой атмосфере при давлении 760 мм рт. ст. около  $2800-2850^\circ \text{С}$ , но выше точки плавления [154]. Ланге [81] рекомендует для  $t_{\text{кип}}$   $3600^\circ \text{С}$ , Кубашевский [118]  $2770^\circ \text{С}$ .

Давление насыщенного пара MgO. Дрюммонд и Бэрроу [155] указывают, что давление пара MgO над кристаллическим веществом равно 0,1 мм рт. ст. при  $2000^\circ \text{К}$ . Эти данные для ряда температур представлены в табл. 190.

Таблица 189  
ОБЪЕМНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ MgO

| $t$ , °С | $t$ , °С | $t$ , °С | $t$ , °С | $t$ , °С | $t$ , °С |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 67,3     | 11,2     | 450,6    | 14,06    | 852,2    | 15,77    |
| 151,0    | 12,26    | 553,3    | 14,83    | 952,2    | 16,44    |
| 249,0    | 12,72    | 655,70   | 15,27    | 1050,3   | 16,72    |
| 355,9    | 13,83    | 752,9    | 15,88    | 1150,5   | 17,08    |

Таблица 190  
ДАВЛЕНИЕ ПАРА (ЛЕТУЧЕСТЬ) MgO

| Температура |      | Давление<br>мм рт. ст.   |
|-------------|------|--------------------------|
| °C          | °K   |                          |
| 1727        | 2000 | 0,1                      |
| 1767        | 2040 | $\sim 3,8 \cdot 10^{-2}$ |
| 1867        | 2140 | 0,58                     |
| 1927        | 2200 | 0,29                     |

Теплоемкость MgO. Лье и Филлипс [158] определили, что  $C_p/T^3$  изменяется приблизительно от 0,1 мдж/моль·град<sup>4</sup> при 1,5° К до  $\sim 0,045$  мдж/моль·град<sup>4</sup> при 4° К.

Истинная теплоемкость MgO, по данным Джиока и Арчибальда [171], в интервале 20—500° К представлена в табл. 191.

Данные Паркса и Келли лежат на 1% ниже при комнатных и до 6% — при более низких температурах (около 90° К). Эта разница, вероятно, зависит не от измерений, а от материала.

Таблица 191  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgO ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [171]

| T, °K | $C_p$<br>кал/моль·град | T, °K | $C_p$<br>кал/моль·град | T, °K | $C_p$<br>кал/моль·град |
|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|
| 20    | 0,021                  | 130   | 3,542                  | 240   | 7,707                  |
| 30    | 0,057                  | 140   | 4,013                  | 250   | 7,958                  |
| 40    | 0,126                  | 150   | 4,476                  | 260   | 8,208                  |
| 50    | 0,234                  | 160   | 4,905                  | 270   | 8,440                  |
| 60    | 0,394                  | 170   | 5,330                  | 280   | 8,662                  |
| 70    | 0,704                  | 180   | 5,760                  | 290   | 8,875                  |
| 80    | 1,084                  | 190   | 6,173                  | 300   | 9,078                  |
| 90    | 1,527                  | 200   | 6,537                  | 310   | (9,20)                 |
| 100   | 1,998                  | 210   | 6,880                  | 320   | (9,34)                 |
| 110   | 2,482                  | 220   | 7,182                  | 350   | (9,65)                 |
| 120   | 3,000                  | 230   | 7,460                  | 400   | (10,00)                |
|       |                        |       |                        | 450   | (10,34)                |
|       |                        |       |                        | 500   | (10,62)                |

Примечание. Интерполяция по сглаженной кривой через экспериментальные точки для двух образцов.

ла; у Джиока и Арчибальда был очень мелкозернистый материал.

Средняя и истинная теплоемкости по различным данным приведены в табл. 192 и 193.

Лашенко [167] для своих данных в интервале 20—1193° С составил уравнение средней теплоемкости окиси магния:

$$\bar{C}_p = 9,235 + 3,600 \cdot 10^{-3} (t - 20) - 1,625 \cdot 10^{-6} (t - 20)^2.$$

Таблица 192  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgO

| Температура |       | Теплоемкость           |                           | Автор         | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| °C          | °K    | удельная<br>кал/г·град | молярная<br>кал/моль·град |               |                       |
| —253,2      | 20    | —                      | 0,021                     | Авбери        | [156]                 |
| —248,2      | 25    | —                      | (0,03)                    | Келли         | [95]                  |
| —243,2      | 30    | —                      | 0,057                     | Авбери        | [156]                 |
| —243,2      | 30    | —                      | (0,02)                    | Митинг        | [124]                 |
| —236        | 37,2  | 0,00064                | 0,026                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —234        | 39,2  | 0,0009                 | 0,038                     | »             | [159]                 |
| —233,2      | 40    | —                      | 0,126                     | Авбери        | [156]                 |
| —233,2      | 40    | —                      | 0,06                      | Митинг        | [124]                 |
| —230,6      | 42,6  | —                      | 0,095                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —233,2      | 50    | —                      | 0,10                      | »             | [159]                 |
| —223,2      | 50    | —                      | 0,234                     | Авбери        | [156]                 |
| —223,2      | 50    | —                      | 0,130                     | Митинг        | [124]                 |
| —223,2      | 50    | —                      | 0,22                      | Келли         | [95]                  |
| —220        | 53,2  | 0,0037                 | 0,151                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —216,7      | 56,5  | —                      | 0,202                     | »             | [159]                 |
| —213,2      | 60    | —                      | 0,397                     | Авбери        | [156]                 |
| —213,2      | 60    | —                      | 0,36                      | Митинг        | [124]                 |
| —207,4      | 65,8  | 0,0096                 | 0,391                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —203,2      | 70    | —                      | 0,704                     | Авбери        | [156]                 |
| —203,2      | 70    | —                      | 0,54                      | Митинг        | [124]                 |
| —200        | 73,2  | 0,0157                 | 0,633                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —193,2      | 80    | —                      | 1,084                     | Авбери        | [156]                 |
| —193,2      | 80    | —                      | 0,94                      | Митинг        | [124]                 |
| —192,0      | 81,2  | —                      | 0,982                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —189,9      | 83,3  | 0,0253                 | 1,019                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —183,2      | 90    | —                      | 1,527                     | Авбери        | [156]                 |
| —183,2      | 90    | —                      | 1,30                      | Митинг        | [124]                 |
| —180        | 93,2  | 0,037                  | 1,492                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —179,1      | 94,1  | 0,0402                 | 1,621                     | Паркс и Келли | [157]                 |
| —175,3      | 97,9  | 0,0442                 | 1,782                     |               |                       |
| —174,7      | 98,5  | 0,045                  | 1,814                     |               |                       |
| —173,2      | 100   | 0,047                  | 1,895                     |               |                       |
| —173,2      | 100   | —                      | 1,65                      |               |                       |
| —173,2      | 100   | —                      | 1,998                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —173,2      | 100   | —                      | 1,80                      | Авбери        | [156]                 |
| —173,2      | 100   | —                      | 2,04                      | Митинг        | [124]                 |
| —163,2      | 110   | —                      | 2,482                     | Келли         | [95]                  |
| —163,2      | 110   | —                      | 2,40                      | Авбери        | [156]                 |
| —153,2      | 120   | —                      | 3,000                     | Митинг        | [124]                 |
| —153,2      | 120   | —                      | 3,08                      | Авбери        | [156]                 |
| —150        | 123,2 | 0,075                  | 3,02                      | Митинг        | [124]                 |
| —143,2      | 130   | —                      | 3,542                     | Гюнтер        | [159]                 |
| —143,2      | 130   | —                      | 3,70                      | Авбери        | [156]                 |
| —135,1      | 138,1 | 0,1006                 | 4,06                      | Митинг        | [124]                 |
| —133,2      | 140   | —                      | 4,013                     | Рассел        | [160]                 |
| —133,2      | 140   | —                      | 4,20                      | Авбери        | [156]                 |
| —123,2      | 150   | —                      | 4,61                      | Митинг        | [124]                 |
|             |       |                        |                           | Гюнтер        | [159]                 |

Продолжение табл. 192

| Температура |       | Теплоемкость           |                           | Автор         | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| °C          | °K    | удельная<br>кал/г·град | молярная<br>кал/моль·град |               |                       |
| -123,2      | 150   | —                      | 4,476                     | Авбери        | [156]                 |
| -123,2      | 150   | —                      | 4,66                      | Митинг        | [124]                 |
| -123,2      | 150   | —                      | 4,48                      | Келли         | [95]                  |
| -121,4      | 151,8 | 0,1101                 | 4,438                     | Паркс и Келли | [157]                 |
| -113,2      | 160   | —                      | 4,905                     | Авбери        | [156]                 |
| -113,2      | 160   | —                      | 5,10                      | Митинг        | [124]                 |
| -103,2      | 170   | —                      | 5,330                     | Авбери        | [156]                 |
| -103,2      | 170   | —                      | 5,50                      | Митинг        | [124]                 |
| -100        | 173,2 | 0,129                  | 5,20                      | —             | [162]                 |
| -93,2       | 180   | —                      | 5,76                      | Авбери        | [156]                 |
| -93,2       | 180   | —                      | 5,90                      | Митинг        | [124]                 |
| -84,8       | 188,4 | 0,1452                 | 5,844                     | Паркс и Келли | [157]                 |
| -83,2       | 190   | —                      | 6,173                     | Авбери        | [156]                 |
| -83,2       | 190   | —                      | 6,30                      | Митинг        | [124]                 |
| -79,8       | 193,4 | 0,1502                 | 6,045                     | Паркс и Келли | [157]                 |
| -73,2       | 200   | —                      | 6,61                      | —             | [162]                 |
| -73,2       | 200   | —                      | 6,537                     | Авбери        | [156]                 |
| -73,2       | 200   | —                      | 6,68                      | Митинг        | [124]                 |
| -73,2       | 200   | —                      | 6,52                      | Келли         | [95]                  |
| -63,2       | 210   | —                      | 6,88                      | Авбери        | [156]                 |
| -63,2       | 210   | —                      | 7,02                      | Митинг        | [124]                 |
| -53,2       | 220   | —                      | 7,182                     | Авбери        | [156]                 |
| -53,2       | 220   | —                      | 7,40                      | Митинг        | [124]                 |
| -44,0       | 229,2 | 0,177                  | 7,14                      | —             | [162]                 |
| -43,2       | 230   | —                      | 7,46                      | Авбери        | [156]                 |
| -43,2       | 230   | —                      | 7,72                      | Митинг        | [124]                 |
| -39         | 234,2 | 0,1433                 | 7,80                      | Рассел        | [160]                 |
| -33,2       | 240   | —                      | 7,707                     | Авбери        | [156]                 |
| -33,2       | 240   | —                      | 8,00                      | Митинг        | [124]                 |
| -23,2       | 250   | —                      | 8,21                      | —             | [162]                 |
| -23,2       | 250   | —                      | 7,958                     | Авбери        | [156]                 |
| -23,2       | 250   | —                      | 8,22                      | Митинг        | [124]                 |
| -13,2       | 260   | —                      | 8,208                     | Авбери        | [156]                 |
| -13,2       | 260   | —                      | 8,46                      | Митинг        | [124]                 |
| -3,2        | 270   | —                      | 8,44                      | Авбери        | [156]                 |
| -3,2        | 270   | —                      | 8,68                      | Митинг        | [124]                 |
| 0           | 273,2 | —                      | 8,81                      | —             | [162]                 |
| 0           | 273,2 | 0,209                  | 8,43                      | —             | [162]                 |
| 0           | 273,2 | —                      | 8,39                      | Келли         | [109]                 |
| 0           | 273,2 | 0,209                  | 8,43                      | Ланге         | [81]                  |
| 2,1         | 275,3 | 0,2096                 | 8,463                     | Паркс и Келли | [157]                 |
| 4,8         | 278,0 | 0,2137                 | 8,624                     | То же         | [157]                 |
| 6,8         | 280   | —                      | 8,662                     | Авбери        | [156]                 |
| 6,8         | 280   | —                      | 8,88                      | Митинг        | [124]                 |
| 15,1        | 288,3 | 0,2170                 | 8,745                     | Паркс и Келли | [157]                 |
| 16,8        | 290   | —                      | 8,875                     | Авбери        | [156]                 |
| 16,8        | 290   | —                      | 9,10                      | Митинг        | [124]                 |
| 17,8        | 291   | 0,2184                 | 8,801                     | Паркс и Келли | [157]                 |

Продолжение табл. 192

| Температура |        | Теплоемкость           |                           | Автор      | Литературный источник |
|-------------|--------|------------------------|---------------------------|------------|-----------------------|
| °C          | °K     | удельная<br>кал/г·град | молярная<br>кал/моль·град |            |                       |
| 25          | 298,2  | —                      | 9,46                      | —          | [162]                 |
| 25          | 298,2  | 0,2385                 | 9,62                      | Рассел     | [160]                 |
| 25          | 298,2  | —                      | 9,03                      | Келли      | [95]                  |
| 25          | 298,2  | —                      | 8,94                      | Россини    | [119]                 |
| 25          | 298,2* | —                      | 9,03                      | »          | [119]                 |
| 27          | 300    | —                      | 9,07                      | Авбери     | [156]                 |
| 27          | 300    | —                      | 9,26                      | Митинг     | [124]                 |
| 47          | 320    | —                      | 9,60                      | »          | [124]                 |
| 50          | 323,2  | 0,231                  | 9,31                      | —          | [162]                 |
| 67          | 340    | —                      | (9,9)                     | Митинг     | [124]                 |
| 87          | 360    | —                      | (10,12)                   | »          | [124]                 |
| 100         | 373,2  | 0,240                  | 9,68                      | —          | [162]                 |
| 107         | 380    | —                      | (10,26)                   | Митинг     | [124]                 |
| 127         | 400    | —                      | (10,40)                   |            |                       |
| 147         | 420    | —                      | (10,54)                   |            |                       |
| 167         | 440    | —                      | (10,66)                   |            |                       |
| 187         | 460    | —                      | (10,78)                   | Митинг     | [124]                 |
| 207         | 473,2  | 0,260                  | 10,48                     |            |                       |
| 200         | 480    | —                      | 10,92                     |            |                       |
| 217         | 491,2  | 0,223                  | 8,99                      |            |                       |
| 328         | 500    | —                      | 11,08                     | Митинг     | [124]                 |
| 247         | 520    | —                      | 11,20                     |            |                       |
| 267         | 540    | —                      | 11,36                     |            |                       |
| 287         | 560    | —                      | 11,50                     |            |                       |
| 303         | 576,2  | 0,238                  | 9,60                      | Тэдукоро   | [161]                 |
| 307         | 580    | —                      | 11,64                     | Митинг     | [124]                 |
| 327         | 600    | —                      | 11,80                     | »          | [124]                 |
| 382         | 655,2  | 0,254                  | 10,24                     | Тэдукоро   | [161]                 |
| 400         | 673,2  | 0,277                  | 11,17                     | —          | [162]                 |
| 480         | 753,2  | 0,263                  | 10,60                     | Тэдукоро   | [161]                 |
| 579         | 852,2  | 0,266                  | 10,72                     | »          | [161]                 |
| 600         | 873,2  | 0,291                  | 11,73                     | —          | [162]                 |
| 687         | 960,2  | 0,265                  | 10,68                     | Тэдукоро   | [161]                 |
| 796         | 1069,2 | 0,264                  | 10,64                     | »          | [161]                 |
| 800         | 1073,2 | 0,306                  | 12,38                     | —          | [162]                 |
| 894         | 1167,2 | 0,263                  | 10,60                     | Тэдукоро   | [161]                 |
| 1000        | 1273,2 | 0,322                  | 12,98                     | —          | [162]                 |
| 1500        | 1773,2 | 0,356                  | 14,35                     | —          | [162]                 |
| 2000        | 2273,2 | 0,387                  | 15,64                     | —          | [162]                 |
| 2500        | 2773,2 | 0,418                  | 16,85                     | —          | [162]                 |
| 2780        | 3053,2 | —                      | 11,6                      | Вартенберг | [163]                 |

\* Сильно прокаленная MgO.

Таблица 193

## СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgO

| Средняя температура |        | Пределы температур, °C |       | Теплоемкость           |                           | Автор      | Литературный источник |
|---------------------|--------|------------------------|-------|------------------------|---------------------------|------------|-----------------------|
| °C                  | °K     | от                     | до    | удельная<br>кал/г·град | молярная<br>кал/моль·град |            |                       |
| —134,5              | 138,7  | —190                   | —79   | —                      | 4,06                      | Рассел     | [164]                 |
| —39,5               | 233,7  | —79                    | 0     | —                      | 7,80                      |            |                       |
| 24,95               | 298,15 | 1,4                    | 48,5  | —                      | 9,62                      |            |                       |
| 60,5                | 333,7  | 22                     | 99    | 0,2340                 | 9,44                      | Магнус     | [165]                 |
| 65                  | 338,2  | 30                     | 100   | 0,2335                 | 9,41                      | Вилке      | [166]                 |
| 87,5                | 360,7  | 20                     | 155   | —                      | 9,67                      | Лашенко    | [167]                 |
| 141,5               | 414,7  | 15                     | 268   | 0,2520                 | 10,16                     | Магнус     | [165]                 |
| 154,2               | 427,4  | 20                     | 288,5 | —                      | 9,97                      | Лашенко    | [167]                 |
| 162,5               | 435,7  | 25                     | 300   | —                      | 9,999                     | Аушбыхович | [168]                 |
| 165                 | 438,2  | 30                     | 300   | 0,2470                 | 9,96                      | Вилке      | [166]                 |
| 172,5               | 445,7  | 25                     | 320   | —                      | 10,08                     | Аушбыхович | [168]                 |
| 187,5               | 460,7  | 25                     | 350   | —                      | 10,199                    |            |                       |
| 212,5               | 485,7  | 25                     | 400   | —                      | 10,36                     |            |                       |
| 213,2               | 486,4  | 20                     | 406,5 | —                      | 10,37                     | Лашенко    | [167]                 |
| 237,5               | 510,7  | 25                     | 450   | —                      | 10,383                    | Аушбыхович | [168]                 |
| 262                 | 535,2  | 25                     | 500   | —                      | 10,564                    |            |                       |
| 265                 | 538,2  | 30                     | 500   | 0,2590                 | 10,44                     | Вилке      | [168]                 |
| 279                 | 548,2  | 20                     | 538   | —                      | 10,67                     | Лашенко    | [166]                 |
| 287                 | 560,2  | 15                     | 559   | 0,2670                 | 10,77                     | Магнус     | [165]                 |
| 300                 | 573,2  | 20                     | 580   | —                      | 10,84                     | Лашенко    | [167]                 |
| 312,5               | 585,7  | 25                     | 600   | —                      | 10,765                    | Аушбыхович | [168]                 |
| 319,4               | 592,6  | 20                     | 618,8 | —                      | 10,81                     | Лашенко    | [167]                 |
| 362,5               | 635,7  | 25                     | 700   | —                      | 10,967                    | Аушбыхович | [168]                 |
| 365                 | 638,2  | 30                     | 700   | 0,2690                 | 10,85                     | Вилке      | [166]                 |
| 376,5               | 649,7  | 20                     | 733   | —                      | 10,97                     | Лашенко    | [167]                 |
| 390,5               | 663,7  | 16                     | 765   | 0,2762                 | 11,14                     | Магнус     | [165]                 |
| 400                 | 673,2  | 20                     | 779,5 | —                      | 11,02                     | Лашенко    | [167]                 |
| 448                 | 721,2  | 20                     | 876   | —                      | 11,08                     |            |                       |
| 465                 | 738,2  | 30                     | 900   | 0,2765                 | 11,15                     | Вилке      | [166]                 |
| 501                 | 774,2  | 20                     | 982   | —                      | 11,15                     | Лашенко    | [167]                 |
| 565                 | 838,2  | 30                     | 1100  | 0,2825                 | 11,39                     | Вилке      | [166]                 |
| 606,5               | 879,7  | 20                     | 1193  | —                      | 11,21                     | Лашенко    | [167]                 |
| 665                 | 938,2  | 30                     | 1300  | 0,2875                 | 11,59                     | Вилке      | [166]                 |
| 765                 | 1038,2 | 30                     | 1500  | 0,2910                 | 11,73                     |            |                       |
| 865                 | 1138,2 | 30                     | 1700  | 0,2935                 | 11,83                     |            |                       |
| 877,5               | 1150,7 | 20                     | 1735  | 0,300                  | 12,1                      | Вартенберг | [163]                 |
| 915                 | 1188,2 | 30                     | 1800  | 0,2945                 | 11,87                     | Вилке      | [166]                 |
| 1195                | 1468,2 | 20                     | 2370  | 0,347                  | 14,0                      | Вартенберг | [163]                 |
| 1400                | 1673,2 | 20                     | 2780  | 0,355                  | 14,3                      |            |                       |

По данным Вилке [166] составлено уравнение для истинной теплоемкости Чипманом [169] в интервале  $0 \div 1800^\circ$ :

$$C_p = 16,68 - 0,40 \cdot 10^{-3}T - 135T^{-1/2}.$$

Уравнение Келли [116] в интервале  $298-2100^\circ \text{K}$ :

$$C_p = 10,18 + 1,74 \cdot 10^{-3}T - 1,48 \cdot 10^5 T^{-2}, (\pm 3\%)$$

Келли [110] дает следующее уравнение для теплоемкости газообразной окиси магния в интервале  $298-3000^\circ \text{K}$ :

$$C_p = 8,64 + 0,20 \cdot 10^{-3}T - 0,75 \cdot 10^5 T^{-2}, (\pm 1\%).$$

Теплота плавления MgO. При  $3173^\circ \text{K}$   $L_{\text{пл}} = 18500 \text{ кал/моль}$  (вычислено из кривых затвердевания расплавов в двойных системах MgO — ZrO<sub>2</sub> [119]).

Теплота испарения MgO. Вычисленная из величин энтропии жидкого и газообразного MgO теплота испарения  $L_{\text{исп}} = 98200 \text{ кал/моль}$  [170].

Теплота сублимации MgO. При  $25^\circ$   $L_{\text{субл}} = 130000 \pm \pm 4000 \text{ кал/моль}$  [118].

Энтальпия MgO. Величины  $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dt$ , основанные на опытной кривой теплоемкости твердого MgO, были вычислены в работе Митинг [124], ее данные представлены в табл. 194. Более поздние данные для температур выше комнатной, по Келли [116, 109, 67], для твердой MgO и [110] для газообразной MgO представлены в табл. 195 и 196 соответственно.

По опытным данным составлены [109] уравнения для энтальпии MgO от  $273$  до  $2073^\circ \text{K}$ :

$$H_T - H_{273} = -4174,95 + 10,86T + 0,598 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,087 \cdot 10^5 T^{-1}, (\pm 0,5\%),$$

и от  $298$  до  $2100^\circ \text{K}$  [116]:

$$H_T - H_{298} = -3609 + 10,18T + 0,87 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,48 \cdot 10^5 T^{-1}, (\pm 0,8\%).$$

Для газообразной MgO, представленной как идеальный газ от  $298$  до  $3000^\circ \text{K}$  [110]:

$$H_T - H_{298,2} = 8,64T + 0,10 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,75 \cdot 10^5 T^{-1} - 2837, (\pm 1\%).$$

Таблица 194

ЭНТАЛЬПИЯ  $\frac{1}{2}$  MgO, ПО МИТИНГ [124]

| Температура |     | $H_T - H_0^0$<br>кал/моль | Температура |       | $H_T - H_0^0$<br>кал/моль |
|-------------|-----|---------------------------|-------------|-------|---------------------------|
| °C          | °K  |                           | °C          | °K    |                           |
| -263,2      | 10  | (0,000)                   | -33,2       | 240   | 393                       |
| -253,2      | 20  | (0,006)                   | -23,2       | 250   | 434                       |
| -243,2      | 30  | (0,025)                   | -13,2       | 260   | 475                       |
| -233,2      | 40  | 0,18                      | -3,2        | 270   | 518                       |
| -223,2      | 50  | 0,64                      | 6,8         | 280   | 562                       |
| -213,2      | 60  | 1,57                      | 16,8        | 290   | 607                       |
| -203,2      | 70  | 3,51                      | 26,8        | 300   | 653                       |
| -193,2      | 80  | 7,31                      | 46,8        | 320   | 747                       |
| -183,2      | 90  | 12,8                      | 66,8        | (340) | (845)                     |
| -173,2      | 100 | 20,7                      | 86,8        | (360) | (946)                     |
| -163,2      | 110 | 31,2                      | 106,8       | (380) | (1047)                    |
| -153,2      | 120 | 44,8                      | 126,8       | (400) | (1151)                    |
| -143,2      | 130 | 61,8                      | 146,8       | (420) | (1256)                    |
| -133,2      | 140 | 81,8                      | 166,8       | (440) | (1361)                    |
| -123,2      | 150 | 103                       | 186,8       | (460) | (1468)                    |
| -113,2      | 160 | 128                       | 206,8       | (480) | (1577)                    |
| -103,2      | 170 | 154                       | 226,8       | (500) | (1687)                    |
| -93,2       | 180 | 183                       | 246,8       | (520) | (1798)                    |
| -83,2       | 190 | 213                       | 266,8       | (540) | (1911)                    |
| -73,2       | 200 | 246                       | 286,8       | (560) | (2026)                    |
| -63,2       | 210 | 280                       | 306,8       | (580) | (2141)                    |
| -53,2       | 220 | 316                       | 326,8       | (600) | (2258)                    |
| -43,2       | 230 | 354                       |             |       |                           |

Примечание. Соответствующие значения  $C_p$ , служащие точками кривой, по которой вычислены данные величины, представлены в табл. 192.

Таблица 195

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ  $\Phi'$  и  $\Phi''$  ДЛЯ MgO, ПО КЕЛЛИ [116, 109, 67]

$$H_{298,2} - H_0^0 = 1300 \pm 30 \text{ кал/г-атом}, S_{298}^0 = 6,55 \pm 0,15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

| Температура |       | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $\Phi'$ | $\Phi''$ |
|-------------|-------|-------------------------------|------------------------------------|---------|----------|
| °C          | °K    |                               |                                    |         |          |
| 100         | 373,2 | 705                           |                                    |         |          |
| 126,8       | 400   | 965                           | 2,78                               | 6,92    | 3,67     |
| 200         | 473,2 | 1085                          |                                    |         |          |
| 226,8       | 500   | 1975                          | 5,03                               | 7,63    | 5,03     |
| 300         | 573,2 | 2735                          |                                    |         |          |
| 326,8       | 600   | 3020                          | 6,94                               | 8,45    | 6,30     |
| 400         | 673,2 | 3815                          |                                    |         |          |
| 426,8       | 700   | 4100                          | 8,60                               | 9,29    | 7,33     |
| 526,8       | 800   | 5225                          | 10,10                              | 10,12   | 8,50     |

Продолжение табл. 195

| Температура |        | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $\Phi'$ | $\Phi''$ |
|-------------|--------|-------------------------------|------------------------------------|---------|----------|
| °C          | °K     |                               |                                    |         |          |
| 600         | 873,2  | 6115                          |                                    |         |          |
| 626,8       | 900    | 6390                          | 11,47                              | 10,92   | 9,48     |
| 726,8       | 1000   | 7580                          | 12,73                              | 11,70   | 10,40    |
| 800         | 1073,2 | 8515                          |                                    |         |          |
| 826,8       | 1100   | 8800                          | 13,89                              | 12,44   | 11,26    |
| 926,8       | 1200   | 10050                         | 14,98                              | 13,16   | 12,08    |
| 1000        | 1273,2 | 10985                         |                                    |         |          |
| 1026,8      | 1300   | 11310                         | 15,98                              | 13,83   | 12,83    |
| 1126,8      | 1400   | 12570                         | 16,92                              | 14,52   | 13,59    |
| 1200        | 1473,2 | 13485                         |                                    |         |          |
| 1226,8      | 1500   | 13830                         | 17,79                              | 15,12   | 14,25    |
| 1326,8      | 1600   | 15090                         | 18,60                              | 15,73   | 14,92    |
| 1426,8      | 1700   | 16350                         | 19,36                              | 16,28   | 15,52    |
| 1500        | 1773,2 | 17295                         |                                    |         |          |
| 1526,8      | 1800   | 17610                         | 20,08                              | 16,84   | 16,12    |
| 1600        | 1873,2 | 18565                         |                                    |         |          |
| 1626,8      | 1900   | 18870                         | 20,76                              | 17,37   | 16,69    |
| 1726,8      | 2000   | 20130                         | 21,41                              | 17,90   | 17,25    |
| 1826,8      | 2100   | 21390                         | 22,02                              | 18,38   | 17,76    |

Таблица 196

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ  $\Phi'$  и  $\Phi''$  ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО MgO, ПО КЕЛЛИ [110]

$$H_{298,15} - H_0^0 = 2129 \text{ кал/моль} [202] \text{ (основа, идеальный газ),}$$

$$S_{298,2}^0 = 50,7 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

| Температура |      | $H_T - H_{298,2}^0$ | $S_T^0$ | $\Phi'$ | $\Phi''$ |
|-------------|------|---------------------|---------|---------|----------|
| °C          | °K   |                     |         |         |          |
| 126,8       | 400  | 820                 | 53,06   | 45,69   | 51,01    |
| 226,8       | 500  | 1655                | 54,93   | 47,36   | 51,62    |
| 326,6       | 600  | 2505                | 56,48   | 48,76   | 52,31    |
| 426,8       | 700  | 3365                | 57,80   | 49,96   | 53,00    |
| 526,8       | 800  | 4235                | 58,96   | 51,01   | 53,67    |
| 626,8       | 900  | 5110                | 59,99   | 51,94   | 54,31    |
| 726,8       | 1000 | 5990                | 60,92   | 52,80   | 54,93    |
| 926,8       | 1200 | 7755                | 62,53   | 54,64   | 56,41    |
| 1126,8      | 1400 | 9525                | 63,89   | 55,57   | 57,09    |
| 1326,8      | 1600 | 11300               | 65,08   | 56,68   | 58,01    |
| 1526,8      | 1800 | 13080               | 66,13   | 57,68   | 58,86    |
| 1726,8      | 2000 | 14860               | 67,06   | 58,56   | 59,63    |
| 2026,8      | 2300 | 17530               | 68,31   | 59,75   | 60,68    |
| 2326,8      | 2600 | 20210               | 69,40   | 60,80   | 61,62    |
| 2726,8      | 3000 | 23780               | 70,68   | 62,02   | 62,73    |

Энтропия MgO. По данным Гюнтера [159] в интервале 39—84° К и Паркса и Келли [157], проводивших исследования с очень чистым образцом кристаллического MgO между 94 и 291° К, графическим интегрированием найдено

$$S_{298,2}^0 = 6,4 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

экстраполяция ниже 39,8° К вносит лишь 0,02 кал/моль · град.

Джиок и Арчибальд [171], исследуя теплоемкость препарата MgO, полученного разложением Mg(OH)<sub>2</sub> при 573° К в интервале 20—300° К, нашли  $S_{298,2}^0 = 6,66 \pm 0,02 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ . Экстраполяция ниже 20,3° К вносит 0,007 кал/град · моль, поэтому приведенные цифры не следует сравнивать.

Величины  $S_{298}^0$ , рекомендуемые в различных справочниках (в кал/моль · град): Келли [95]  $6,55 \pm 0,15$ , Брикке [123]  $6,55 \pm 0,15$ , Россини [119] 6,4 и 6,66 (для аморфной MgO).

Для энтропии газообразной окиси магния Брикке [123] и Келли [95] рекомендуют величину  $S_{298,1}^0 = 50,7 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , вычисленную из спектроскопических данных.

Энтропия плавления MgO. Вследствие расхождения в температурах плавления, имеющих в современной литературе, приводим две величины для энтропии плавления MgO:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{18500}{2915} = 6,35 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

рекомендованную Келли [67], и

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{18500}{3173} = 5,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

рекомендованную Россини [119].

Энтропия испарения MgO. Принимая для теплоты испарения при 2770° С величину 98200 кал/моль, имеем  $\Delta S_{\text{исп}} = 32,30 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Используя уравнение Келли для  $C_p$ , получаем следующую зависимость энтропии MgO от температуры: для MgO (тв).

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = -45,93 + 20,665 \lg T + 1,74 \cdot 10^{-3} T + 0,74 \cdot 10^5 T^{-2};$$

для MgO (г)

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = 7,335 + 17,336 \lg T + 0,2 \cdot 10^{-3} T + 0,37 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Значения энтропии при разных температурах для твердого и газообразного окисла магния, рекомендованные Келли, представлены в табл. 195 и 196.

Комбинируя  $H_T$  и  $S_T^0$ , приведенные выше, получаем функции:

$$\Phi' = -\frac{Z_T^0 - H_0}{T} = -\frac{H_T - H_0}{T} + S^0,$$

$$\Phi'' = -\frac{Z_T - H_{298}}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^0,$$

вычисленные значения которых приведены в тех же таблицах.

Теплота образования MgO. В табл. 197 приведены результаты определения теплоты образования MgO различными методами.

Таблица 197

## ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ MgO

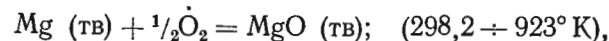
| $Q_p = \Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Метод                                                | Год  | Автор              | Литературный источник |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------|------|--------------------|-----------------------|
| —145860                              | Из данных по теплоте горения                         | 1877 | Томсен             | [172]                 |
| —148800                              |                                                      | 1886 | Бертело            | [172]                 |
| —147000                              |                                                      | 1892 | Роджерс            | [174]                 |
| —143500                              |                                                      | 1904 | Мутмен, Вейс       | [175]                 |
| —143900                              |                                                      | 1909 | Вартенберг         | [176]                 |
| —144300                              |                                                      | 1909 | »                  | [176]                 |
| —146100                              |                                                      | 1924 | Муз и Парр         | [177]                 |
| —146100                              |                                                      | 1937 | Фрик и др.         | [178]                 |
| —143840 ± 50                         | Косвенный расчет по закону Гесса                     | 1943 | Шомат, Хауфман     | [179]                 |
|                                      | Растворение в калориметре в 1-н. HCl                 |      |                    |                       |
| —135000                              | Рентгенографически                                   | 1950 | Гупт               | [180]                 |
| —143700 ± 120                        | Сжигание в O <sub>2</sub>                            | 1951 | Холли, Хьюбер      | [181]                 |
| —143920 ± 260                        | » » »                                                | 1960 | Воробьев, Скуратов | [204]                 |
| —142840 ± 100                        | Вычислено из термодинамических и молекулярных данных | 1962 | —                  | [202]                 |

Величины, рекомендуемые в различных справочных изданиях для  $\Delta H_{298}^0$  (в кал/моль): Россини [119] — 143840, Келли [54] — 144090, Брицке [123] — 146100, Кубашевский [127] — 143700 ± 200, Коуфлин [182] — 143800 ± 90, Глушко [202] — 142840 ± 100.

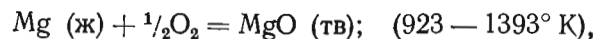
Таблица 198

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ MgO, кал/моль

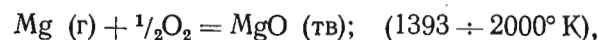
| t, °C | $Q_{p,1}$ | $Q_{p,2}$ | $Q_{p,3}$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 25    | -143712   | -145351   | -179517   |
| 100   | -143736   | -145507   | -179493   |
| 200   | -143743   | -145647   | -179389   |
| 400   | -143728   | -145871   | -179051   |
| 600   | -143701   | -145832   | -178602   |
| 800   | -143676   | -145775   | -178061   |



$$Q_{p,1} = -144090 + 0,4603T - 0,13 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,75 \cdot 10^5T^{-1};$$



$$Q_{p,2} = -145810 - 0,80T + 0,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,92 \cdot 10^5T^{-1};$$



$$Q_{p,3} = -180700 + 1,625T + 0,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,92 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Вычисленные по этим уравнениям теплоты образования приведены в табл. 198.

Из новейших уравнений Келли для  $C_p$  магния и окиси магния, принимая значения  $\Delta H_{298}^0$  по [202] (см. табл. 197), для первой реакции получаем

$$Q_{p,1} = \Delta H_T^0 = -144293 + 1,08T - 0,72 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,58 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Энергия диссоциации MgO. По данным Дрюммонда и Барроу [155], энергия диссоциации газообразной окиси магния  $D_0 = 120000$  кал/моль; Глушко [202] рекомендует  $D_0 = 100 \pm 3$  ккал/моль.

Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной 144000 кал/моль.

Приняв для теплоемкостей Mg и MgO уравнения Келли, для  $\Delta H$  (MgO) — величину Шомата и Хауфмана [179] ( $-143840 \pm 50$ ), теплоту плавления 2160 и теплоту испарения 31500 кал/моль, Коуфлин [182] составил следующие уравнения для теплоты образования MgO:

Энтропия образования MgO. Из рекомендуемых стандартных энтропий для реакции  $\text{Mg(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO(тв)}$ .  $\Delta S_{298}^0 = -25,775$  кал/моль·град. Из уравнений для  $Q_p$  (см. стр. 170) и  $\Delta Z^0$  (см. ниже) получаем:

$$\Delta S_T^0 = -28,7 + 1,06 \lg T - 0,26 \cdot 10^{-3}T + 0,5 \cdot 10^5T^{-2},$$

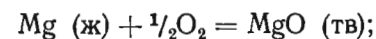
$$\Delta S_{298}^0 = -25,595.$$

Изобарный потенциал образования MgO. Величины изобарного потенциала образования MgO приведены в табл. 199.

Уравнения, приводимые в справочнике Коуфлина [182]:

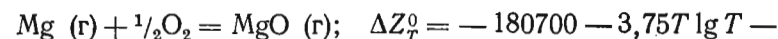


$$\Delta Z_T^0 = -144090 - 1,06T \lg T + 0,13 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,25 \cdot 10^5T^{-1} + 29,16T, (298 - 923^\circ \text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -145810 + 1,84T \lg T -$$

$$-0,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 23,07T + 0,64 \cdot 10^5T^{-1}, (923 - 1393^\circ \text{K});$$



$$-0,64 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,64 \cdot 10^5T^{-1} + 65,69T, (1393 - 2000^\circ \text{K}).$$

Соответствующие им линейные уравнения изобарного потенциала образования MgO с точностью  $\pm 600$  кал/моль будут:

$$\Delta Z_T^0 = -143000 + 25,91T, (298,2 - 923^\circ \text{K});$$

$$\Delta Z_T^0 = -145830 + 28,10T, (923 - 1393^\circ \text{K});$$

$$\Delta Z_T^0 = -176060 + 49,81T, (1393 - 2000^\circ \text{K}).$$

Используя последние уравнения Келли [116] для теплоемкости Mg(тв) и MgO(тв) и значение  $\Delta Z_{298}^0$ , принятое Кубашев-

Таблица 199  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ 25° С  
 $\text{Mg(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}$ 

| $\Delta Z_{298}^0$<br>кал/моль | Автор       | Год  | Литературный источник |
|--------------------------------|-------------|------|-----------------------|
| -144512                        | Томпсон     | 1942 | [183]                 |
| -136370                        | Келли       | 1935 | [54]                  |
| -136130                        | Россини     | 1952 | [119]                 |
| -136310                        |             |      |                       |
| -136418                        | Кубашевский | 1959 | [127]                 |
| -136080 ± 150                  | Коуфлин     | 1954 | [182]                 |

ским [127], получаем уравнение для первой реакции:

$$\Delta Z_T = -144293 - 2,48T \lg T + 0,72 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,29 \cdot 10^5 T^{-1} + 31,06T.$$

### § 15. СЕРНИСТЫЙ МАГНИЙ MgS ( $M = 56,376$ )

Кристаллическая структура MgS. Сернистый магний имеет кубическую гранецентрированную ионную решетку типа NaCl, (B1), пространственная группа  $O_h^5$  [81, 219], число

атомов в элементарной ячейке — 4.

В табл. 200 приведены значения параметра  $a_0$ , полученные разными авторами.

Ионное расстояние найдено в пределах  $2,54 \div 2,595$  Å [221—224].

Плотность MgS. Плотность сернистого магния, полученная рядом авторов, представлена в табл. 201.

Температура плавления MgS. По данным [227], MgS плавится выше  $2000^\circ\text{C}$ .

Таблица 200

ПАРАМЕТР  $a$  РЕШЕТКИ MgS

| $a_0$ , Å          | Метод         | Год  | Литературный источник |
|--------------------|---------------|------|-----------------------|
| $5,078 \pm 0,012$  | —             | 1923 | [219]                 |
| 5,14               | —             | 1927 | [220]                 |
| $5,190 \pm 0,002$  | —             | 1927 | [221]                 |
| $5,1929 \pm 0,003$ | Метод порошка | 1956 | [194]                 |
| 5,190              | Рекомендуется | —    | [81]                  |

ПЛОТНОСТЬ MgS

| $d$ , г/см <sup>3</sup> | Состояние       | Метод               | Год  | Автор     | Литературный источник |
|-------------------------|-----------------|---------------------|------|-----------|-----------------------|
| 2,2                     | Аморфный        | —                   | 1899 | Мурле     | [1]                   |
| 2,859                   | Кристаллический | Рентгенографический | 1923 | Холгерсон | [219]                 |
| 2,66                    | То же           | То же               | 1927 | Брох      | [225]                 |
| 2,843                   | »               | »                   | 1927 | Хазе      | [226]                 |
| 2,79—2,85               | —               | —                   | 1944 | Ланге     | [81]                  |

Теплоемкость MgS. Для теплоемкости сульфида магния Келли [116] рекомендует следующее уравнение:

$$C_p = 8,82 + 0,08 \cdot 10^{-3} T - 0,61 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (0,1\%; 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Энтальпия MgS. Для энтальпии газообразного MgS Келли [116] предложил уравнение

$$H_T - H_{298,2} = 8,82T + 0,04 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,61 \cdot 10^5 T^{-1} - 2838, \\ (\pm 0,1\%; 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Зависимость энтальпии от температуры для газообразного MgS показана в табл. 202.

Таблица 202

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ MgS(г) ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО КЕЛЛИ [116]

| $T$ , °K | $H_T - H_{298,2}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298,2}^0$<br>кал/моль·град | $T$ , °K | $H_T - H_{298,2}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298,2}^0$<br>кал/моль·град |
|----------|---------------------------------|--------------------------------------|----------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 400      | 850                             | 2,45                                 | 1000     | 6085                            | 10,42                                |
| 500      | 1705                            | 4,36                                 | 1200     | 7860                            | 12,04                                |
| 600      | 2570                            | 5,94                                 | 1400     | 9635                            | 13,41                                |
| 700      | 3440                            | 7,28                                 | 1600     | 11415                           | 14,59                                |
| 800      | 4320                            | 8,48                                 | 1800     | 13200                           | 15,64                                |
| 900      | 5200                            | 9,49                                 | 2000     | 14985                           | 16,58                                |

Энтропия MgS. Киреев [228] методом сравнения рассчитал  $S_{298}^0 = 10,6 \pm 0,6$  кал/град·моль и  $\Delta S_{исп}^0 = -4,8$  кал/град·моль. Кубашевский и Эванс [118] рекомендуют  $S_{298}^0 = 10,2 \pm \pm 2,0$  кал/град·моль. Изменение энтропии с температурой для газообразного MgS показано в табл. 202.

Теплота образования MgS. В табл. 203 приведены теплоты образования, полученные различными исследователями.

Таблица 203

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ MgS, кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$ | Метод                                   | Год  | Автор                   | Литературный источник |
|---------------------|-----------------------------------------|------|-------------------------|-----------------------|
| 73600               | $\text{Mg} + \text{S(тв)} = \text{MgS}$ | 1880 | Сабатье                 | [229]                 |
| 79600               | $\text{Mg} + \text{S(тв)} = \text{MgS}$ | 1881 | Сабатье                 | [230]                 |
| 82200               | $\text{Mg} + \text{S(г)} = \text{MgS}$  |      |                         |                       |
| $84390 \pm 270$     | Калориметрическим сжиганием             | 1939 | Капустинский и Коршунов | [185]                 |
| $83900 \pm 500$     | Растворением в 10%-ной HCl              | 1943 | Вартенберг              | [188]                 |
| 82000               | Из термохимических данных               | 1950 | Гупт                    | [180]                 |
| 82200               | То же                                   | 1946 | Киреев                  | [228]                 |

В справочниках рекомендуются следующие данные: Ланге [81] —82230; Россини [119] —83000; Брицке [123] —84400; Кубашевский [118] —83000 ± 2000; по данным [21],

$$\Delta H_{271}^0 = -82200, \quad \Delta H_{298}^0 = -83000.$$

Капустинский [186] для теплоты реакции



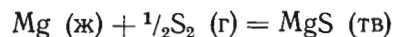
получил

$$\Delta H_T^0 = -84524 + 1,31T - 2,88 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Вычисленные по этому уравнению теплоты образования следующие:

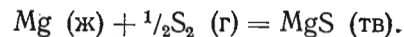
|                          |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$      | 25    | 100   | 200   | 300   | 500   | 800   | 1000  |
| $-\Delta H_T^0$ кал/моль | 84390 | 84436 | 84545 | 84719 | 85227 | 86444 | 87524 |

Карлюк и Пиджон [197] на основании собственных определений стандартного изобарного потенциала определили для реакции



$$\Delta H^0 = -100100 \text{ кал/моль} \quad (1180 - 1483^\circ\text{K}).$$

Изобарный потенциал образования MgS. Киреев [228] из термохимических данных рассчитал  $\Delta Z_{293}^0 = -80800$  кал/моль, Карлюк и Пиджон [197] непосредственно определили стандартный изобарный потенциал образования MgS (тв) по реакции



Их данные представлены в виде уравнения

$$\Delta Z_T^0 = -100100 - 1,10T \lg T + 27,53T \quad (\pm 2500; 1180 - 1483^\circ\text{K})$$

и в табл. 204.

Ричардсон и Джеффес [246], используя среднее значение теплоты образования MgS, из определений Капустинского и Коршунова и Вартерберга (см. стр. 173), а также предположив, что

$\Delta S_{298}^0$  для MgS имеет ту же величину, что и для CaS, предложили для реакции  $2\text{Mg} + \text{S}_2 = 2\text{MgS}$  с точностью ±10 ккал/моль следующие уравнения:

$$\Delta Z_{298-923^\circ\text{K}}^0 = -199000 + 45,6T;$$

$$\Delta Z_{923-1380^\circ\text{K}}^0 = -203600 + 50,3T;$$

$$\Delta Z_{1380-2000^\circ\text{K}}^0 = -268700 + 97,5T.$$

Капустинским и Коршуновым [186] для реакции  $\text{Mg (тв)} + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{MgS (тв)}$  предложено следующее уравнение изобарного потенциала:

$$\Delta Z_T^0 = -84524 - 3,02T \lg T + 2,88 \cdot 10^{-3}T^2 + 12,18T.$$

Вычисленные по этому уравнению значения изобарного потенциала образования MgS (тв) представлены в табл. 205.

Таблица 205

ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ MgS (ВЫЧИСЛЕНО),  
кал/моль

| Температура $^\circ\text{C}$ | $-\Delta Z_T^0$ | Температура $^\circ\text{C}$ | $-\Delta Z_T^0$ |
|------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| 25                           | 82865           | 600                          | 79450           |
| 100                          | 72478           | 700                          | 78126           |
| 200                          | 81940           | 800                          | 77956           |
| 300                          | 81312           | 900                          | 77144           |
| 400                          | 80771           | 1000                         | 76285           |
| 500                          | 80130           | 1200                         | 75379           |

Энтродия образования MgS. Используя энтропию магния  $S_{298}^0 = 7,81$  кал/моль·град, серы ромбической  $S_{298}^0 = 7,64$  кал/моль·град (т. I, стр. 122) и сульфида магния  $S_{298}^0 = 10,6$  кал/моль·град находим для реакции  $\text{Mg (тв)} + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{MgS (тв)}$

$$\Delta S_{298}^0 = -4,85 \text{ кал/моль·град}.$$

#### § 16. СЕРНОКИСЛЫЙ МАГНИЙ $\text{MgSO}_4$ ( $M = 120,374$ )

Кристаллическая структура  $\text{MgSO}_4$  [196]. Группа симметрии  $D_{2h}^{17}$  — *сст* (орторомбическая). Тип  $\text{CoSO}_4$ ; в элементарной ячейке 4 молекулы. Постоянные решетки:  $a = 4,82 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,35 \text{ \AA}$  [231];  $a = 5,182 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,893 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,506 \text{ \AA}$  [196].

Плотность  $\text{MgSO}_4$ . Хаммель [231] рентгенографически определил плотность  $2,92 \text{ г/см}^3$ . Плотность кристаллического  $\text{MgSO}_4$  равна  $2,66 \text{ г/см}^3$  [21].

Температура плавления  $\text{MgSO}_4$ . Температуры плавления, полученные различными авторами, приведены в табл. 206.

Таблица 206

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{MgSO}_4$ 

| Температура<br>°C    | Метод                                  | Год  | Автор                            | Литератур-<br>ный источник |
|----------------------|----------------------------------------|------|----------------------------------|----------------------------|
| 1170                 | Точка затвердения                      | 1897 | Ле Шателье                       | [232]                      |
| 1124                 | Рассчитана                             | 1902 | Нэккен                           | [233]                      |
| 1120                 | "                                      | 1913 | Гинзберг                         | [213]                      |
| 1185                 | Точка затвердания                      | 1912 | Дженке                           | [259]                      |
| 1155                 | Из кривых нагревания<br>и охлаждения   | 1925 | Маршал                           | [243]                      |
| 1168<br>(разложение) | Дифференциальный<br>термический анализ | 1958 | Острофф,<br>Сандерсон,<br>Айвори | [198]                      |
| Справочные данные    |                                        |      |                                  |                            |
| 1185                 | —                                      | 1944 | Ланге                            | [81]                       |
| 1124<br>(разложение) | —                                      | 1953 | —                                | [21]                       |
| 1130                 | —                                      | 1958 | Куйбышевский                     | [118]                      |
| 1127                 | —                                      | 1952 | Россини                          | [119]                      |
|                      |                                        | 1936 | Келли                            | [67]                       |

Теплоемкость  $\text{MgSO}_4$ . Имеются только старые данные по средним удельным теплоемкостям:  $c_p = 0,2216 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$  между  $24$  и  $90^\circ \text{C}$  [234] и  $c_p = 0,255 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$  между  $24$  и  $100^\circ \text{C}$  [235]. Для истинной удельной теплоемкости Ланге [81] рекомендует  $c_p = 0,222 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Значения истинной молярной теплоемкости [95] при температурах ниже комнатной представлены ниже:

|                      |        |        |      |      |       |       |       |
|----------------------|--------|--------|------|------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ \text{K}$ | 10     | 25     | 50   | 100  | 150   | 200   | 298   |
| $c_p$                | (0,03) | (0,48) | 2,64 | 8,71 | 13,64 | 17,54 | 23,06 |

Келли [109] также рекомендует в интервале  $296\text{—}372^\circ \text{K}$  значение средней теплоемкости  $C_p = 26,7$  (по данным [217]).

Значения стандартной теплоемкости кристаллического  $\text{MgSO}_4$ , рекомендованные в справочниках: Россини [119]  $23,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , Келли [116]  $23,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (при  $298,2^\circ \text{K}$ ).

Келли [210] рассчитал следующее уравнение для теплоемкости  $\text{MgSO}_4$ :

$$C_p = 21,9 + 14,35 \cdot 10^{-3} T,$$

справедливое для температур выше комнатной.

Значения теплоемкости, рассчитанной по этому уравнению, приведены ниже:

|                                        |       |       |      |      |      |
|----------------------------------------|-------|-------|------|------|------|
| $t, ^\circ \text{C}$                   | 25    | 100   | 300  | 500  | 700  |
| $C_p, \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ | 22,26 | 23,33 | 26,2 | 29,1 | 31,9 |

Теплота плавления  $\text{MgSO}_4$  Россини [119], Келли [67], Бричке [123] и др. справочники рекомендует  $L_{\text{пл}} = 3500 \text{ кал/моль}$ .

Энтальпия  $\text{MgSO}_4$ . Оценка энтропии  $\text{MgSO}_4$  из величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  [206]  $S_{298}^0 = 20 \pm 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . В сводках рекомендуются величины  $S_{298}^0 = 21,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [119];  $S_{298}^0 = 21,9 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [95].

Энтальпия плавления  $\text{MgSO}_4$ . Келли [67] и Россини [119] рекомендуют значение  $\Delta S_{\text{пл}} = 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Теплота образования  $\text{MgSO}_4$ . Значения теплоты образования, по данным различных авторов, приведены в табл. 207.

Таблица 207

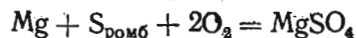
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{MgSO}_4$ 

| $-\Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Реакция                                                                                       | Год  | Автор   | Источник |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------|----------|
| 302310                          | $\text{Mg} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{MgSO}_4$<br>(при $18^\circ \text{C}$ )            | 1875 | Томсен  | [236]    |
|                                 |                                                                                               | 1883 | "       | [237]    |
| 300900                          |                                                                                               | 1934 | Кониши  | [240]    |
| 232310                          | $\text{Mg} + \text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{MgSO}_4$                                        | 1897 | Бертело | [241]    |
| 231230                          |                                                                                               | 1878 | Томсен  | [238]    |
| 301014                          | То же<br>Из элементов                                                                         | 1906 | "       | [239]    |
| 210400                          |                                                                                               | 1843 | Грехем  | [242]    |
| 209500                          | $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{SO}_3 = \text{MgSO}_4$<br>Из напряжений разложения | 1934 | Кониши  | [240]    |
| 221500                          |                                                                                               | 1897 | Бертело | [241]    |
| 66070                           | $\text{MgS(тв)} + 2\text{O}_2 = \text{MgSO}_4$                                                |      |         |          |
| 87200                           | $\text{MgO} + \text{SO}_3 = \text{MgSO}_4$                                                    |      |         |          |
|                                 | $\text{MgO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgSO}_4$                            | 1925 | Маршал  | [243]    |

В сводках рекомендуются следующие величины для теплоты образования  $\text{MgSO}_4$  (кал/моль):  $\Delta H_{298}^0 = -304950$  [81],  $\Delta H_{291}^0 = -301080$  [21],  $\Delta H_{298}^0 = -305500$  [119],  $\Delta H_{298}^0 = -313060$  [210],  $\Delta H_{298}^0 = -313100$  [123],  $\Delta H_{298}^0 = -305500 \pm 500$  [118].

Авторы настоящего справочника рекомендуют 305000 кал/моль. Впрочем величина  $\Delta H_{298}^0$  для  $\text{MgSO}_4$  не может считаться установленной точнее, чем до  $\pm 5000$  кал/моль.

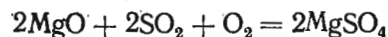
Келли [210] для теплоты образования  $\text{MgSO}_4$  по уравнению



на основании оценочного уравнения для теплоемкости  $\text{MgSO}_4$  (см. стр. 177) дает уравнение

$$Q_p = \Delta H_T^0 = -310530 - 4,42T + 3,13 \cdot 10^{-3}T^2 - 4,432 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Значение теплоты образования  $\text{MgSO}_4$ , вычисленной по этому уравнению; составляет  $\Delta H_{298}^0 = -313060$  кал/моль; для теплоты образования  $\text{MgSO}_4$  по реакции

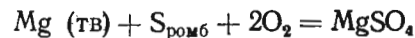


$$Q_p = \Delta H_T^0 = -191000 - 8,99T + 11,61 \cdot 10^{-3}T^2 - 10,141 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

С учетом нового уравнения для теплоемкости  $\text{Mg}$  (тв) (см. стр. 145) и  $\Delta H_{298}^0 = -305500$ , уравнение теплоты образования  $\text{MgSO}_4$  из элементов принимает вид

$$Q_p = \Delta H_T^0 = -303497 - 3,21T + 2,27 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,72 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтродия образования  $\text{MgSO}_4$ . Принимая значения энтропии для  $\text{Mg}$  (тв) 7,81 для  $\text{O}_2$  49,03 и для  $\text{S}$  40,086 и для  $\text{MgSO}_4$  21,9, получаем для энтропии образования  $\text{MgSO}_4$  по реакции



$$\Delta S_{298}^0 = -91,61 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Изобарный потенциал образования  $\text{MgSO}_4$ . Келли [210] составил уравнение зависимости изобарного потенциала образования от температуры, основанное на оценочном уравнении для теплоемкости  $\text{MgSO}_4$  (см. стр. 177)

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= -310530 + 10,18T \lg T - 3,13 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ &- 2,216 \cdot 10^5 T^{-1} + 63,27T, \\ \Delta Z_{298}^0 &= -285180 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

Используя для теплоемкости  $\text{Mg}$  (тв) новое уравнение Келли (см. стр. 145), для теплоемкости  $\text{MgSO}_4$  то же уравнение, для  $\Delta Z_{298}^0 = -280500$  кал/моль и  $\Delta H_{298}^0 = -305500$  кал/моль,

рекомендованные Россини [119], получаем:

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= -303497 + 7,47T \lg T - 2,27 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ &- 1,86 \cdot 10^5 T^{-1} + 61,08T; \end{aligned} \quad (1)$$

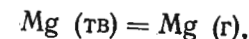
если же принять свободной член тот же, что и в уравнении Келли, то будем иметь

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= -303497 + 7,47T \lg T - 2,27 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ &- 1,86 \cdot 10^5 T^{-1} + 63,27T \end{aligned}$$

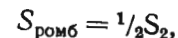
и

$$\Delta Z_{298}^0 = -279843 \text{ кал/моль}.$$

Чтобы составить уравнение для образования  $\text{MgSO}_4$  из газообразных элементов, используем уравнение:

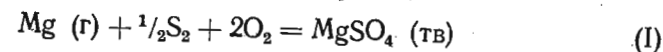


$$\Delta Z_T^0 = 36022 + 1,52 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^5 T^{-1} - 28,07T,$$



$$\Delta Z_T^0 = 15680 - 0,68T \lg T + 2,90 \cdot 10^{-3}T^2 - 19,31T.$$

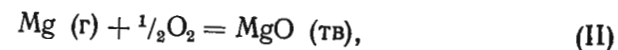
В сочетании с уравнением (1) для реакции



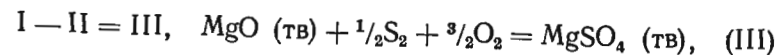
получаем

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= -355199 + 8,15T \lg T - 6,69 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1} + \\ &+ 108,46T. \end{aligned} \quad (2)$$

Термическая диссоциация  $\text{MgSO}_4$ . Для вычисления состава газовой смеси, равновесной с  $\text{MgSO}_4$  (тв) при его диссоциации, сопоставим уравнение (2) с уравнениями изобарного потенциала реакций образования  $\text{MgO}$  (тв),  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  (г) из газообразных элементов:



$$\begin{aligned} \Delta Z_{II}^0 &= -180700 - 3,75T \lg T - 0,64 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,64 \cdot 10^5 T^{-1} + \\ &+ 65,69T; \end{aligned}$$



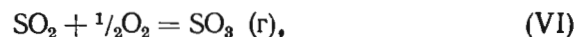
$$\begin{aligned} \Delta Z_{III}^0 &= -174499 + 11,90T \lg T - 6,05 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ &- 2,52 \cdot 10^5 T^{-1} + 42,77T; \end{aligned}$$



$$\Delta Z_{\text{IV}}^0 = -86315 + 1,715T \lg T - 0,356 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 0,084 \cdot 10^5T^{-1} + 12,15T;$$



$$\Delta Z_{\text{V}}^0 = -88184 + 10,185T \lg T - 5,694 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,604 \cdot 10^5T^{-1} + 30,62T; \quad (3)$$



$$\Delta Z_{\text{VI}}^0 = -21600 + 2,305T \lg T + 13,44T;$$



$$\Delta Z_{\text{VII}}^0 = -66584 + 7,88T \lg T - 5,694 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,604 \cdot 10^5T^{-1} + 17,18T.$$

В табл. 208 сопоставлены значения  $\Delta Z^0$  для реакций (I), (II), (III), (V) и (VII) и отрицательные логарифмы константы равновесия этих реакций.

Келли [210] для реакции (V) предложил уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -95500 + 10,35T \lg T - 5,80 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,535 \cdot 10^5T^{-1} + 40,85T,$$

удовлетворительно согласующееся с уравнением (3).

Состав газовой смеси, равновесной с твердым MgO и MgSO<sub>4</sub>, сложен; смесь состоит из SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Mg, S<sub>2</sub>. Однако в присутствии SO<sub>3</sub> и O<sub>2</sub> количество магния и серы в парах очень мало. Поэтому расчет состава газовой фазы над MgSO<sub>4</sub> + MgO можно провести, подсчитав для реакций (VII) и (V) равновесные давления SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Для последних с достаточной точностью имеем  $p_{\text{SO}_2} = 2p_{\text{O}_2}$ . Используя величины констант реакций (III) и (II), нетрудно найти парциальные давления Mg и S<sub>2</sub>. Результаты таких подсчетов даны в табл. 209.

Начало термической диссоциации отмечено разными авторами [244, 245] при температуре 900—950° С.

Таблица 208  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ MgSO<sub>4</sub>, ккал/моль

| Температура |      | $\Delta Z_{\text{I}}^0$ | $\Delta Z_{\text{II}}^0$ | $\Delta Z_{\text{III}}^0$ | $\Delta Z_{\text{V}}^0$ | $\Delta Z_{\text{VII}}^0$ | $-\lg K_{\text{I}}$ | $-\lg K_{\text{II}}$ | $-\lg K_{\text{III}}$ | $-\lg K_{\text{V}}$ | $-\lg K_{\text{VII}}$ |
|-------------|------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| °C          | °K   |                         |                          |                           |                         |                           |                     |                      |                       |                     |                       |
| 950         | 1223 | -201944                 | -115421                  | -86526                    | -21018                  | -24556                    | -36,16              | -20,637              | -15,47                | -3,758              | -4,390                |
| 1000        | 1273 | -195899                 | -112881                  | -83035                    | -18392                  | -23009                    | -33,64              | -19,38               | -14,26                | -3,158              | -3,951                |
| 1050        | 1323 | -189907                 | -110346                  | -79562                    | -15785                  | -21483                    | -31,37              | -18,23               | -13,14                | -2,608              | -5,549                |
| 1100        | 1373 | -183930                 | -107819                  | -76112                    | -13202                  | -19983                    | -29,28              | -17,165              | -12,12                | -2,102              | -3,181                |
| 1150        | 1423 | -177998                 | -105296                  | -72783                    | -10635                  | -18500                    | -27,34              | -16,17               | -11,18                | -1,634              | -2,842                |
| 1200        | 1473 | -172049                 | -102781                  | -69272                    | -8089                   | -17041                    | -25,53              | -15,25               | -10,28                | -1,200              | -2,528                |

Таблица 209  
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ С MgSO<sub>4</sub> + MgO ГАЗОВОЙ СМЕСИ, ат

| Температура |      | $p_{\text{SO}_3}$      | $p_{\text{O}_2}$      | $p_{\text{SO}_2}$     | $p_{\text{Mg}}$        | $p_{\text{S}_2}$       | $\Delta p = P$        |
|-------------|------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| °C          | °K   |                        |                       |                       |                        |                        |                       |
| 950         | 1223 | 4,07·10 <sup>-5</sup>  | 1,97·10 <sup>-3</sup> | 3,94·10 <sup>-3</sup> | 5,2·10 <sup>-20</sup>  | 1,51·10 <sup>-23</sup> | 5,95·10 <sup>-3</sup> |
| 1000        | 1273 | 1,119·10 <sup>-4</sup> | 4,94·10 <sup>-3</sup> | 9,88·10 <sup>-3</sup> | 5,93·10 <sup>-19</sup> | 2,5·10 <sup>-22</sup>  | 1,50·10 <sup>-2</sup> |
| 1100        | 1373 | 6,592·10 <sup>-4</sup> | 2,50·10 <sup>-2</sup> | 5,0·10 <sup>-2</sup>  | 4,32·10 <sup>-17</sup> | 3,68·10 <sup>-20</sup> | 7,57·10 <sup>-2</sup> |
| 1200        | 1473 | 3,965·10 <sup>-3</sup> | 0,100                 | 0,200                 | 1,78·10 <sup>-15</sup> | 2,75·10 <sup>-18</sup> | 0,303                 |

Таблица 210  
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ  
 $\text{MgSO}_4$  [244]

| Температура |      | Время, ч | Содержание, % (вес.) |               |               |
|-------------|------|----------|----------------------|---------------|---------------|
| °C          | °K   |          | $\text{MgSO}_4$      | $\text{SO}_2$ | $\text{SO}_3$ |
| 900         | 1173 | 2        | 97,1                 | 2,5           | 0,4           |
| 1000        | 1273 | 1        | 95,3                 | 3,8           | 0,7           |
| 1100        | 1373 | 2        | 6,3                  | 71,1          | 22,6          |

Бхат и Уотсон [244] изучали начало диссоциации сернокислого магния при нагревании, их результаты представлены в табл. 210.

Боденштейн и Поль [245] рассчитали парциальные давления равновесной с  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{MgO}$  газовой смеси и общее давление  $P$ ; их данные представлены в табл. 211.

Таблица 211  
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ С  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{MgO}$   
ГАЗОВОЙ СМЕСИ [245], ат

| Температура |      | $p_{\text{SO}_2}$    | $p_{\text{SO}_3}$    | $p_{\text{O}_2}$     | $P$                  |
|-------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| °C          | °K   |                      |                      |                      |                      |
| 950         | 1223 | $5,0 \cdot 10^{-4}$  | $2,08 \cdot 10^{-2}$ | $1,04 \cdot 10^{-2}$ | $3,16 \cdot 10^{-2}$ |
| 1000        | 1273 | $1,31 \cdot 10^{-3}$ | $5,16 \cdot 10^{-2}$ | $2,18 \cdot 10^{-2}$ | $7,9 \cdot 10^{-2}$  |
| 1050        | 1323 | $3,82 \cdot 10^{-3}$ | $1,25 \cdot 10^{-1}$ | $6,27 \cdot 10^{-2}$ | 0,192                |
| 1100        | 1373 | 0,01                 | $2,96 \cdot 10^{-1}$ | $1,48 \cdot 10^{-1}$ | 0,455                |
| 1150        | 1423 | 0,0246               | 0,65                 | $3,25 \cdot 10^{-1}$ | 1,0                  |
| 1190        | 1463 | 0,092                | 1,80                 | 0,9                  | 2,8                  |

## § 17. ГАЛОГЕНИДЫ МАГНИЯ

### Хлористый магний $\text{MgCl}_2$ ( $M = 95,218$ )

Кристаллическая структура  $\text{MgCl}_2$ . Хлористый магний имеет ромбоэдрическую решетку (слоистую) типа  $\text{CdCl}_2$  [247, 248, 202]; пространственная группа  $D_{3d}^5$  [247, 249];  $a_0 = 6,22 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 33^\circ 36'$ . В элементарной ячейке одна молекула [250, 81].

Плотность  $\text{MgCl}_2$ . Плотность кристаллического  $\text{MgCl}_2$  по различным данным составляет:  $d = 2,177 \text{ г/см}^3$  [251];  $d_{25} = 2,32 \text{ г/см}^3$  [253];  $d_{25} = 2,325 \text{ г/см}^3$  [254] [81]; рентгенографические определения показали  $d = 2,47$  [250] и  $2,41$  [252]. Плотность жидкого  $\text{MgCl}_2$ , измеренная при различных температурах методом плавучести кварцевого сосуда [255], составляет:

|                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 722   | 723   | 742   | 817   | 823   | 830   | 845   | 897   | 914   |
| $d, \text{г/см}^3$  | 1,686 | 1,685 | 1,668 | 1,650 | 1,654 | 1,656 | 1,651 | 1,639 | 1,631 |

и определяется уравнением

$$d_t = 1,660 - 0,00027 (t - 800),$$

которое хорошо согласуется со значениями плотности между  $725$  и  $950^\circ \text{C}$ , полученными тем же методом Абрамовым [256].

Данные Клемма [257] для жидкого  $\text{MgCl}_2$ :

|                     |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 735   | 749   | 771   | 791   | 864   |
| $d, \text{г/см}^3$  | 1,675 | 1,672 | 1,665 | 1,660 | 1,635 |

хорошо согласуются с уравнением

$$d_t = 1,682 - 0,00029 (t - 712),$$

действительным выше точки плавления  $712^\circ \text{C}$ .

Коэффициент термического расширения для кристаллического  $\text{MgCl}_2$  в интервале  $10$ — $190^\circ \text{C}$  равен  $74 \cdot 10^{-6}$  [258].

Температура плавления  $\text{MgCl}_2$ . Температура плавления по данным различных авторов и рекомендуемая в сводках приводится в табл. 212.

Таблица 212

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{MgCl}_2$

| Температура             |        | Год  | Автор       | Литературный источник |
|-------------------------|--------|------|-------------|-----------------------|
| °C                      | °K     |      |             |                       |
| 708                     | 981,2  | 1878 | Карнелли    | [260]                 |
| 711                     | 984,2  | 1911 | Менге       | [261]                 |
| 712                     | 985,2* | 1912 | Сандонини   | [262]                 |
| 718                     | 991,2  | 1914 | Корренг     | [263]                 |
| 711                     | 984,2* | 1920 | Шолих       | [264]                 |
| 712—713                 |        | 1924 | Бильц       | [265]                 |
| 720                     | 993,2  | 1935 | Абрамов     | [266]                 |
| 716                     | 989,2  | 1936 | Аушбыхович  | [168]                 |
| 714                     | 987    | 1943 | Келли и Мур | [203]                 |
| Рекомендуемые в сводках |        |      |             |                       |
| 712                     | 985,2  | 1944 | Ланге       | [81]                  |
| 708                     | 981,2  | 1953 | —           | [21]                  |
| 714                     | 987    | 1852 | Россини     | [119]                 |
| 712                     | 985    | 1936 | Келли       | [67]                  |
| 718                     | 991    | 1949 | Брицке      | [123]                 |
| 714                     | 987    | 1958 | Кубашевский | [118]                 |

\* Точка затвердевания.

Данные по температуре плавления  $\text{MgCl}_2$ , приведенные в табл. 212, колеблются в довольно узких пределах.

Температура кипения  $\text{MgCl}_2$ . Экстраполяцией результатов измерений давления пара получены значения:  $1411,9^\circ \text{C}$

[167] и 1418°С [54, 119]; 1412°С [21], которые весьма близки между собой.

Давление насыщенного пара  $MgCl_2$ . Давление насыщенного пара  $MgCl_2$  при различных температурах, определенное Майером [267], представлено в табл. 213.

Таблица 213

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $MgCl_2$ ,  
ПО МАЙЕРУ [267]

| Температура |        | P, мм рт. ст. |
|-------------|--------|---------------|
| °C          | °K     |               |
| 782,9       | 1056,1 | 1,0           |
| 838,7       | 1111,9 | 3,5           |
| 899,8       | 1173,0 | 8,7           |
| 952,3       | 1225,5 | 15,7          |
| 1000,7      | 1273,9 | 24,9          |
| 1040,7      | 1313,9 | 39,8          |
| 1065,7      | 1338,9 | 50,2          |
| 1084,8      | 1358,0 | 61,7          |
| 1103,5      | 1376,7 | 74,2          |
| 1115,5      | 1388,7 | 81,4          |
| 1127,4      | 1400,6 | 90,4          |

Таблица 214

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО  
ПАРА  $MgCl_2$ , ПО КЕЛЛИ [54]

| t, °C | P, мм рт. ст. |
|-------|---------------|
| 778   | 1             |
| 877   | 2             |
| 930   | 10            |
| 988   | 20            |
| 1050  | 40            |
| 1088  | 60            |
| 1142  | 100           |
| 1223  | 200           |
| 1316  | 400           |
| 1418  | 760           |

Табл. 214 составлена Стэллом и Синке [125] по данным Майера [267], обработанным Келли [54]. Эти данные охвачены уравнением давления насыщенного пара, справедливым в интервале (т. пл. — т. кип.), предложенным Келли [54]:

$$\lg P(am) = -\frac{10840}{T} - 5,03 \lg T + 25,53.$$

Теплоемкость  $MgCl_2$ . Средняя теплоемкость  $MgCl_2$  по данным различных авторов приведена в табл. 215, истинная теплоемкость при низких и высоких температурах — в табл. 216.

Лашенко [268], основываясь на собственных измерениях, предложил следующее уравнение для средней теплоемкости:

$$\bar{C}_p = 17,7416 + 4,6866 \cdot 10^{-3} (t - 20) - 2,4683 \cdot 10^{-6} (t - 20)^2,$$

справедливое от 20°С до точки плавления, и уравнение истинной теплоемкости для того же интервала:

$$C_p = 17,371 + 1,3713 \cdot 10^{-3} t - 7,4048 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Аушбухович [168] для своих данных предложил уравнение для твердого  $MgCl_2$

$$\bar{C}_p = 13,64 + 0,02877t - 0,0301t^2$$

Таблица 215

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $MgCl_2$

| Средняя температура |        | Пределы температур |       | Теплоемкость           |                           | Литературный источник |
|---------------------|--------|--------------------|-------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| °C                  | °K     | от                 | до    | удельная<br>кал/г·град | молярная<br>кал/моль·град |                       |
| Твердый             |        |                    |       |                        |                           |                       |
| 50                  | 323,2  | 0                  | 100   | 0,159                  | 15,2                      | [168]                 |
| 62                  | 335,2  | 24                 | 100   | 0,1946                 | 18,53                     | [265]                 |
| 62,5                | 335,7  | 0                  | 125   | 0,179                  | 17,1                      | [168]                 |
| 75                  | 348,2  | 0                  | 150   | 0,188                  | 17,95                     | [168]                 |
| 88,5                | 361,7  | 0                  | 177   | 0,194                  | 18,5                      | [168]                 |
| 103                 | 376,2  | 19                 | 188   | 0,1922                 | 18,3                      | [268]                 |
| 111                 | 384,2  | 19                 | 203   | 0,1951                 | 18,58                     | [268]                 |
| 142,5               | 415,7  | 0                  | 285   | 0,200                  | 19,05                     | [168]                 |
| 221,7               | 494,9  | 20                 | 423,5 | 0,2011                 | 19,15                     | [268]                 |
| 250                 | 523,2  | 0                  | 500   | 0,211                  | 20,03                     | [168]                 |
| 289,8               | 563,0  | 20,7               | 559   | 0,205                  | 19,52                     | [268]                 |
| 300                 | 573,2  | 0                  | 600   | 0,214                  | 20,38                     | [168]                 |
| 342                 | 615,2  | 21                 | 664   | 0,2153                 | 20,51                     | [268]                 |
| 350                 | 623,2  | 0                  | 700   | 0,255                  | 24,32                     | [168]                 |
| Жидкий              |        |                    |       |                        |                           |                       |
| 719,5               | 992,7  | 714                | 725   | 0,332                  | 31,62                     | [168]                 |
| 727                 | 1000,2 | 714                | 740   | 0,333                  | 31,72                     | [168]                 |
| 732                 | 1005,2 | 714                | 750   | 0,333                  | 31,72                     | [168]                 |
| 757                 | 1030,2 | 714                | 800   | 0,334                  | 31,82                     | [168]                 |

Таблица 216

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $MgCl_2$

| Температура |      | Теплоемкость<br>кал/моль·град | Литературный источник | Температура |       | Теплоемкость<br>кал/моль·град | Литературный источник |
|-------------|------|-------------------------------|-----------------------|-------------|-------|-------------------------------|-----------------------|
| °C          | °K   |                               |                       | °C          | °K    |                               |                       |
| -263,2      | 10   | (0,07)                        | [95]                  | -173,2      | 100   | 11,7                          | [269]                 |
| -248,2      | 25   | (0,88)                        | [95]                  | -173,2      | 100   | 9,65                          | [95]                  |
| -233,2      | 40   | 2,7                           | [269]                 | -169,3      | 103,9 | 9,993                         | [203]                 |
| -219,6      | 50   | 3,66                          | [95]                  | -159,0      | 114,2 | 10,89                         | [203]                 |
| -223,2      | 53,6 | 4,114                         | [203]                 | -149,3      | 123,9 | 11,65                         | [203]                 |
| -215,6      | 57,8 | 4,62                          | [203]                 | -138,3      | 134,9 | 12,4                          | [203]                 |
| -211,4      | 61,8 | 5,16                          | [203]                 | -128,6      | 144,6 | 12,97                         | [203]                 |
| -206,9      | 66,3 | 5,775                         | [203]                 | -123,2      | 150   | 13,25                         | [95]                  |
| -201,8      | 71,4 | 6,442                         | [203]                 | -117,9      | 155,3 | 13,52                         | [203]                 |
| -197,1      | 76,1 | 7,018                         | [203]                 | -108,1      | 165,1 | 13,97                         | [203]                 |
| -192,8      | 80,4 | 7,547                         | [203]                 | -98,6       | 174,6 | 14,34                         | [203]                 |
| -191,4      | 81,8 | 8,050                         | [203]                 | -88,1       | 185,1 | 14,73                         | [203]                 |
| -179,0      | 94,2 | 9,068                         | [203]                 |             |       |                               |                       |

Продолжение табл. 215

| Температура |       | Теплоем-<br>кость<br>кал/моль ×<br>град | Литера-<br>турный<br>источник | Температура |         | Теплоем-<br>кость<br>кал/моль ×<br>град | Литера-<br>турный<br>источник |
|-------------|-------|-----------------------------------------|-------------------------------|-------------|---------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| °C          | °K    |                                         |                               | °C          | °K      |                                         |                               |
| -78,2       | 195,0 | 15,08                                   | [203]                         | 25,0        | 298,2   | 16,98                                   | [95]                          |
| -73,2       | 200   | 15,35                                   | [269]                         | 25,0        | 298,2   | 17,04                                   | [119]                         |
| -73,2       | 200   | 15,19                                   | [95]                          | 26,8        | 300     | 17,79                                   | [269]                         |
| -68,4       | 204,8 | 15,31                                   | [203]                         | 47,8        | 321     | 18,50                                   | [81]                          |
| -57,9       | 215,3 | 15,58                                   | [203]                         | 226,8       | 500     | 19,32                                   | [269]                         |
| -48,1       | 225,1 | 15,81                                   | [203]                         | 426,8       | 700     | 20,31                                   | [269]                         |
| -38,0       | 235,2 | 16,02                                   | [203]                         | 626,8       | 900     | 20,71                                   | [269]                         |
| -28,2       | 245,9 | 16,21                                   | [203]                         | 717,8       | 991(тв) | 20,88                                   | [269]                         |
| -17,9       | 255,3 | 16,40                                   | [203]                         | 717,8       | 991(ж)  | 24,24                                   | [269]                         |
| -7,1        | 266,1 | 16,56                                   | [203]                         | 726,8       | 1000    | 24,24                                   | [269]                         |
| +3,3        | 276,5 | 16,74                                   | [203]                         | 926,8       | 1200    | 24,24                                   | [269]                         |
| 12,9        | 286,1 | 16,84                                   | [203]                         |             |         |                                         |                               |
| 22,2        | 295,4 | 16,98                                   | [203]                         |             |         |                                         |                               |

и для жидкого.

$$\bar{C}_p = 29,684 + 0,00267t.$$

Лашенко [269] предложил уравнение

$$\bar{C}_p = C_v + 5,3 \cdot 10^{-5} T^{1/2} \quad (\theta = 310^\circ \text{K}).$$

Мур [203] по собственным данным составил уравнение для твердого  $\text{MgCl}_2$ 

$$C_p = 18,9 + 1,42 \cdot 10^{-3} T - 2,06 \cdot 10^{-5} T^2, \\ (\pm 0,5\%; 600 - 987^\circ \text{K}),$$

для жидкого  $\text{MgCl}_2$ 

$$C_p = 22,10, \quad (\pm 0,1\%; 987 - 1500^\circ \text{K}).$$

Эти же уравнения рекомендуются Келли [110]; Бричке [123] по результатам [167] предлагает следующие уравнения:

$$C_p = 16,5 + 5,35 \cdot 10^{-3} T, \quad (\pm 2\%; 273 - 991^\circ \text{K});$$

$$C_p (\text{ж}) = 24,25, \quad (10\%; 991 - 1025^\circ \text{K}).$$

Данные по теплоемкости газообразного и твердого  $\text{MgCl}_2$  и рассчитанные с большой надежностью приведены в [202, (т. II)].Уравнение для теплоемкости газообразного  $\text{MgCl}_2$  предложено Келли [116]:

$$C_p = 8,87 + 0,04 \cdot 10^{-3} T - 0,52 \cdot 10^{-5} T^{-2}, \quad (298 - 2000^\circ \text{K}).$$

Теплоты плавления и испарения  $\text{MgCl}_2$ . Соответствующие данные приведены в табл. 217 и 218. Из данных табл. 217 можно предпочесть величину 10300 кал/моль.

Таблица 217

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{MgCl}_2$ 

| $L_{\text{пл}}$<br>кал/моль | Метод                   | Автор      | Год  | Литератур-<br>ный источ-<br>ник |
|-----------------------------|-------------------------|------------|------|---------------------------------|
| 10770                       | Прямое измерение        | Аушбыхович | 1936 | [270]                           |
| 9790                        | —                       | Лашенко    | 1935 | [268]                           |
| 10300                       | Рассчитано по диаграмме | Мур        | 1943 | [203]                           |
| 8100                        | состояния               | Келли      | 1936 | [67]                            |
| 10300                       | —                       | Россини    | 1952 | [119]                           |

Таблица 218

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ  $\text{MgCl}_2$ 

| $t, ^\circ \text{C}$ | $L_{\text{исп}}$<br>кал/моль | Метод               | Автор       | Год  | Литературный<br>источник |
|----------------------|------------------------------|---------------------|-------------|------|--------------------------|
| —                    | 35210                        | Из давления<br>пара | Майер       | 1925 | [267]                    |
| 714                  | 32690                        | Рассчитано          | Келли       | 1935 | [54]                     |
| 25                   | 46619                        |                     |             |      |                          |
| т. кип.              | 32700                        | —                   | Россини     | 1952 | [119]                    |
| 25                   | 46600 ± 2500                 | —                   | Кубашевский | 1958 | [118]                    |

Келли [54] дает следующее приблизительное уравнение:

$$L_{\text{исп}} = 49600 - 10^{-3} T$$

и для изобарного потенциала испарения

$$\Delta Z_{\text{исп}}^0 = 49600 + 237 \lg T - 103,58 T.$$

Теплота сублимации  $\text{MgCl}_2$  составляет ~2,6 эв [271].Энтальпия  $\text{MgCl}_2$  изучалась Аушбыховичем [270] в интервале (373—1073° K) и Лашенко [268] в области (460—1025° K) (см. табл. 215 для теплоемкости  $\text{MgCl}_2$ ). Результаты обоих авторов явно завышены, до точки плавления они различаются (например, при 850° C на 8%) и сводятся к 0 при 400° C. Для жидкого  $\text{MgCl}_2$  данные [270] выше на 6% в точке плавления и на 9% при 1073° K.По данным Келли и Мура [203] вычислено  $H_{298,2} - H_0 = 3300 \pm 20$  кал/моль [202].В справочнике Бричке [123] приводится интерполяция величин энтальпии  $\text{MgCl}_2$ :

|                                        |      |      |      |      |            |           |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------------|-----------|
| Температура, °K                        | 373  | 473  | 573  | 673  | 873        | 1073      |
| $H^\circ - H_{273,2}^\circ$ , кал/моль | 1820 | 3700 | 5625 | 7620 | 11740 (тв) | 26350 (ж) |

Энтальпия  $\text{MgCl}_2$  выше  $298,2^\circ \text{K}$ , определенная Келли и Муром [203], приведена в табл. 219.

Таблица 219

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{MgCl}_2$  [203]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0$<br>кал/моль | $S_T^0 - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0$<br>кал/моль | $S_T^0 - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Твердый</i>      |                                 |                                      |                     |                                 |                                      |
| 400                 | 1800                            | 5,19                                 | 1000                | 23750                           | 33,27                                |
| 500                 | 3650                            | 9,31                                 | 1100                | 25960                           | 35,38                                |
| 600                 | 5555                            | 12,79                                | 1200                | 28170                           | 37,30                                |
| 700                 | 7480                            | 15,75                                | 1300                | 30380                           | 39,07                                |
| 800                 | 9420                            | 18,34                                | 1400                | 32590                           | 40,7                                 |
| 900                 | 11380                           | 20,65                                | 1500                | 34800                           | 42,23                                |
| 987                 | 13160                           | 22,54                                | 1600                | 37010                           | 43,66                                |
| <i>Жидкий</i>       |                                 |                                      |                     |                                 |                                      |
| 987                 | 23460                           | 32,98                                | 1700                | 39220                           | 45,00                                |

Уравнения для энтальпии [110]:

$$H_T - H_{298,2} = 18,90T + 0,71 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,06 \cdot 10^5 T^{-1} - 6389, \quad (\pm 0,1\%; 298 - 987^\circ \text{K}),$$

$$H_T - H_{298,2} = 22,10T + 1650, \quad (\pm 0,1\%; 987 - 1700^\circ \text{K}).$$

Энтальпия газообразного  $\text{MgCl}_2$  по данным Келли [116] приведена в табл. 220.

Таблица 220

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО  $\text{MgCl}_2$  [116]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298,2}$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298,2}$<br>кал/моль·град |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 400                 | 860                             | 2,48                               | 1000                | 6120                            | 10,49                              |
| 500                 | 1720                            | 4,40                               | 1200                | 7900                            | 12,11                              |
| 600                 | 2590                            | 5,98                               | 1400                | 9680                            | 13,49                              |
| 700                 | 3470                            | 7,34                               | 1600                | 11460                           | 14,67                              |
| 800                 | 4350                            | 8,52                               | 1800                | 13,245                          | 15,72                              |
| 900                 | 5235                            | 9,56                               | 2000                | 15,030                          | 16,66                              |

Им же составлено уравнение энтальпии газообразного  $\text{MgCl}_2$ :

$$H_T - H_{298} = 8,87T + 0,02 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,52 \cdot 10^5 T^{-1} - 2821, \quad (\pm 0,1\%; 298 - 2000^\circ \text{K}).$$

Энтропия  $\text{MgCl}_2$ . Стандартная энтропия  $\text{MgCl}_2$  при  $25^\circ \text{C}$  была определена из низкотемпературных теплоемкостей [203]. В расчете энтропии низкотемпературная часть теплоемкости (кривая) была согласована с функцией Дебая и удвоенной функцией Эйнштейна с характеристическими температурами 194 и 349 соответственно. Эти функции использовали для получения экстраполированной части энтропийных данных:

$$S_{0-50,12}^0 \text{ (экстрапол) } 1,74 \text{ кал/моль·град}$$

$$S_{50,12-298,16}^0 \text{ (график) } 19,68 \text{ кал/моль·град}$$

$$S_{298,16}^0 = 21,4 \pm 0,2 \text{ кал/моль·град}$$

Это же значение рекомендуется в основных современных справочниках. В работе [184] приводится значение  $S_{298}^0 = 28,96 \text{ кал/моль·град}$ . Для газообразного  $\text{MgCl}_2$ :  $S_{298}^0 = 55 \pm 0,5 \text{ кал/моль·град}$  [202].

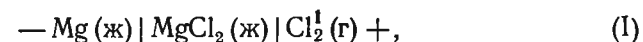
Энтропия плавления  $\text{MgCl}_2$ . Рекомендуются две величины (см. табл. 217) при  $987^\circ \text{K}$ :  $\Delta S_{\text{пл}} = 8,22 \text{ кал/моль·град}$  [67],  $\Delta S_{\text{пл}} = 10,4 \text{ кал/моль·град}$  [119].

Энтропия испарения  $\text{MgCl}_2$ . В справочниках [54, 119] рекомендуются  $\Delta S_{\text{исп}} = 19,3 \text{ кал/моль·град}$  (при  $1691^\circ \text{K}$ ). Изменения энтропии с температурой для твердого, жидкого и газообразного  $\text{MgCl}_2$  представлены в табл. 219 и 220.

Теплота образования  $\text{MgCl}_2$ . Теплота образования твердого и жидкого  $\text{MgCl}_2$  по данным различных авторов приведена в табл. 221.

Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться величиной  $153350 \text{ кал/моль}$ .

Для реакции  $\text{Mg (ж)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (ж)}$  из электродвижущей силы цепи



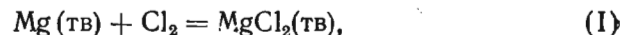
Лоренц и Вельде [209] нашли теплоту образования жидкого  $\text{MgCl}_2$  при  $704-800^\circ \text{C}$   $\Delta H^0 = -145880 \text{ кал/моль}$ ; Тредвелл, Амман и Цуррер [61] исследовали э. д. с. этой цепи при  $740-851^\circ \text{C}$  и Камба и Девото [190] — при  $710-950^\circ \text{C}$ . Данные трех авторов удовлетворительно охватываются уравнением, которое составил Фихте [185] (уравнение III).

Таблица 221

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{MgCl}_2$ 

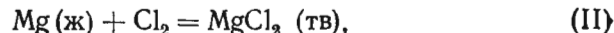
| $\Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Метод                                                                                                          | Год   | Автор        | Литературный источник |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------|-----------------------|
| 151010                         | $\text{Mg (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (тв)}$                                                    | 1875  | Томсен       | [236]                 |
| 187656 (при 20°)               | Растворение в HCl                                                                                              | 1929  | —            | [40]                  |
| 153000                         | —                                                                                                              | 1928  | Рот и Шварц  | [272]                 |
| 152500                         | Вероятная величина                                                                                             | 1932  | Рот и Беккер | [275]                 |
| 151500                         | —                                                                                                              | 1935  | Сано         | [274]                 |
| 151901                         | —                                                                                                              | 1936  | Сано         | [275]                 |
| 150400                         | Из реакции<br>$\text{MgCl}_2 \text{ (тв)} + \text{H}_2\text{O (г)} =$<br>$= \text{MgO (тв)} + 2\text{HCl (г)}$ | 1936  | Сано         | [205]                 |
| 153220 ± 110                   | Растворение в HCl                                                                                              | 1943  | Шамот и др.  | [179]                 |
| 153220 ± 110                   | То же                                                                                                          | 1943  | Келли и Мур  | [203]                 |
| 153300                         | —                                                                                                              | 1953— | —            | [21]                  |
| 153200 (при 18°)               | —                                                                                                              | 1954  | —            | —                     |
| Рекомендуемые величины         |                                                                                                                |       |              |                       |
| 153400                         | —                                                                                                              | 1952  | Россини      | [119]                 |
| 153300                         | —                                                                                                              | 1949  | Бришке       | [123]                 |
| 153400 ± 200                   | —                                                                                                              | 1962  | —            | [202]                 |

Уравнения, составленные Фихте для реакций образования  $\text{MgCl}_2$ :

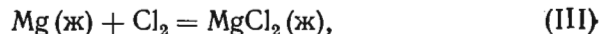


$$\Delta H_T^0 = -154980 + 4,42T - 0,24 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,38 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -153220.$$



$$\Delta H_T^0 = -155675 + 3,22T + 0,43 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,06 \cdot 10^5 T^{-1}.$$



$$\Delta H_T^0 = -147630 + 6,42T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Для зависимости теплоты образования  $\text{MgCl}_2$  от температуры из уравнений изобарного потенциала Вилла [276] следует для реакции  $\text{Mg (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (тв)}$

$$Q_p = -154440 + 4,3T, \quad (298 - 923^\circ \text{K});$$

для реакции  $\text{Mg (ж)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (ж)}$

$$Q_p = -147850 + 5,9T, \quad (987 - 1376^\circ \text{K});$$

для реакции  $\text{Mg (г)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (ж)}$

$$Q_p = -184100 + 9,0T, \quad (1380 - 1691^\circ \text{K});$$

для реакции  $\text{Mg (г)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (г)}$

$$Q_p = -134500 - 0,995T, \quad (1691 - 2000^\circ \text{K}).$$

В табл. 222 приведены значения теплоты образования  $\text{MgCl}_2$ , вычисленные по этим уравнениям.

Таблица 222

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{MgCl}_2$   
(ВЫЧИСЛЕННАЯ ПО УРАВНЕНИЮ ВИЛЛА), кал/моль

| T, °K                                                       | $-\Delta H_T^0$ | T, °K                                                     | $-\Delta H_T^0$ | T, °K                                                     | $-\Delta H_T^0$ | T, °K                                                     | $-\Delta H_T^0$ |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------|
| $\text{Mg (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (тв)}$ |                 | $\text{Mg (ж)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (ж)}$ |                 | $\text{Mg (г)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (ж)}$ |                 | $\text{Mg (г)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (г)}$ |                 |
| 298                                                         | 153160          | 987                                                       | 142027          | 1380                                                      | 171680          | 1691                                                      | 132818          |
| 300                                                         | 153150          | 1000                                                      | 141950          | 1400                                                      | 171500          | 1700                                                      | 132809          |
| 400                                                         | 152720          | 1050                                                      | 141655          | 1450                                                      | 171050          | 1750                                                      | 132759          |
| 500                                                         | 152290          | 1100                                                      | 141360          | 1500                                                      | 170600          | 1800                                                      | 132709          |
| 600                                                         | 151860          | 1150                                                      | 141075          | 1550                                                      | 170150          | 1850                                                      | 132659          |
| 700                                                         | 151430          | 1200                                                      | 140770          | 1600                                                      | 169700          | 1900                                                      | 132610          |
| 800                                                         | 151000          | 1250                                                      | 140575          | 1650                                                      | 169250          | 1950                                                      | 132560          |
| 900                                                         | 150570          | 1300                                                      | 140180          | 1691                                                      | 168881          | 2000                                                      | 132510          |
| 923                                                         | 150470          | 1350                                                      | 139885          |                                                           |                 |                                                           |                 |
|                                                             |                 | 1376                                                      | 139732          |                                                           |                 |                                                           |                 |

Изобарный потенциал образования  $\text{MgCl}_2$ . В сводках приводятся следующие величины  $\Delta Z_{298}^0$  для реакции  $\text{Mg (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 \text{ (тв)}$ :

$$\Delta Z_{298}^0 = -141390 \pm 130 \text{ кал/моль} \quad [203],$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -141500 \text{ кал/моль} \quad [203],$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -141570 \text{ кал/моль} \quad [119].$$

Уравнения Фихте [185] для  $\Delta Z_T^0$  образования  $\text{MgCl}_2$  по реакциям I, II, III (см. выше) соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 = & -154980 - 10,18T \lg T + 0,24 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ & + 0,69 \cdot 10^5 T^{-1} + 69,93T, \end{aligned}$$

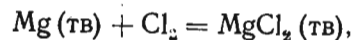
$$\Delta Z_{298}^0 = -141390 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta Z_T^0 = -155675 - 7,42T \lg T - 0,43 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

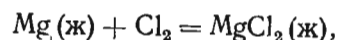
$$+ 1,03 \cdot 10^5 T^{-1} + 63,08T;$$

$$\Delta Z_T^0 = -147630 - 14,79T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 76,40T.$$

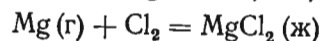
Приводим уравнения для реакций образования  $\text{MgCl}_2$  из элементов, по Вилла [276]:



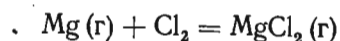
$$\Delta Z_T^0 = -154440 - 9,88T \lg T + 68,18T, (298 - 923^\circ \text{ K}); \quad (1)$$



$$\Delta Z_T^0 = -147850 - 13,58T \lg T + 72,77T, (987 - 1376^\circ \text{ K}); \quad (2)$$



$$\Delta Z_T^0 = -184100 - 20,71T \lg T + 121,52T, (1380 - 1691^\circ \text{ K}); \quad (3)$$



$$\Delta Z_T^0 = -134500 + 2,29T \lg T + 17,94T, (1691 - 2000^\circ \text{ K}). \quad (4)$$

В табл. 223 даны значения  $\Delta Z_T^0$  образования, рассчитанные по этим уравнениям. Эти же уравнения рекомендуются Кубашевским [118].

Таблица 223

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{MgCl}_2$  (ПО УРАВНЕНИЯМ ВИЛЛА), кал/моль

| $T^\circ, \text{ K}$ | $-\Delta Z_T^0$<br>по уравнению (1) | $T^\circ, \text{ K}$ | $-\Delta Z_T^0$<br>по уравнению (2) | $T^\circ, \text{ K}$ | $-\Delta Z_T^0$<br>по уравнению (3) | $T^\circ, \text{ K}$ | $-\Delta Z_T^0$<br>по уравнению (4) |
|----------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 298                  | 141407                              | 987                  | 116160                              | 1380                 | 106140                              | 1691                 | 91664                               |
| 300                  | 141327                              | 1000                 | 115820                              | 1400                 | 105190                              | 1700                 | 91426                               |
| 400                  | 137451                              | 1050                 | 114521                              | 1450                 | 102829                              | 1750                 | 90109                               |
| 500                  | 133683                              | 1100                 | 113235                              | 1500                 | 101085                              | 1800                 | 88790                               |
| 600                  | 130001                              | 1150                 | 111964                              | 1550                 | 98154                               | 1850                 | 87470                               |
| 700                  | 126391                              | 1200                 | 110705                              | 1600                 | 95839                               | 1900                 | 86148                               |
| 800                  | 122842                              | 1250                 | 109458                              | 1650                 | 93439                               | 1950                 | 84826                               |
| 900                  | 119347                              | 1300                 | 108222                              | 1691                 | 91656                               | 2000                 | 83501                               |
| 923                  | 118550                              | 1350                 | 106999                              |                      |                                     |                      |                                     |
|                      |                                     | 1376                 | 106343                              |                      |                                     |                      |                                     |

Энтропия образования  $\text{MgCl}_2$ . Энтропию образования  $\text{MgCl}_2$  при стандартных условиях рассчитали. Латимер [277] —27,97 и Герц [278] —27,91 э. е.

Сано [275] дает величину —28,96 кал/град·моль. Используя рекомендуемые данные по энтропиям, получаем энтропию образования, равную —39,70 кал/град·моль.

Используя величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  реакции образования  $\text{MgCl}_2$ , получаем

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{\Delta H_{298}^0 - \Delta Z_{298}^0}{T} = -39,91 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Для других температур величины  $\Delta S_T^0$  могут быть вычислены по той же формуле с использованием функций  $\Delta H_T^0 = f(T)$  и  $\Delta Z_T^0 = j(T)$ .

### Фтористый магний $\text{MgF}_2$ ( $M = 62,309$ )

Кристаллическая структура  $\text{MgF}_2$ . Фтористый магний имеет тетрагональную решетку (дитетрагональная — дипирамидальная). Тип  $C_4$  (рутил) [279], симметрия —  $D_{4h}^{14}$  [280] или типа  $\text{SnO}_2$ . В элементарной ячейке 2 молекулы. Параметры решетки:  $a = 4,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,08 \text{ \AA}$ . Вычисленные ранее [281] параметры решетки:  $a = 4,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,06 \text{ \AA}$  и  $c/a = 0,663$  [282].

Бреусов [200] показал, что имеются две тетрагональные модификации  $\text{MgF}_2$  — низкотемпературная ( $\alpha$ ) с  $a = 9,297 \text{ кХ}$ ,  $c = 6,172 \text{ кХ}$ ;  $z = 16$  и высокотемпературная ( $\beta$ ) (редкий минерал селлаит):  $a = 4,621$ ,  $c = 3,050$ ;  $z = 2$  с температурами плавления  $1255$  и  $1400^\circ \text{ C}$  соответственно, а также нестабильная модификация  $\alpha'$  с неустановленной структурой, которая при нагреве до  $900^\circ \text{ C}$  переходит в  $\beta$ -модификацию; предварительные данные:  $a = 4,615 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,047 \text{ \AA}$ .

Плотность  $\text{MgF}_2$ . Плотность кристаллического  $\text{MgF}_2$  по данным различных авторов колеблется между  $2,9$  и  $3,2 \text{ г/см}^3$ , среднее значение плотности  $3,148 \text{ г/см}^3$  [281], рентгенографически вычислено:  $3,14 \text{ г/см}^3$  [281],  $3,05 \text{ г/см}^3$  [282].

Коэффициент термического расширения  $\text{MgF}_2$ . Среднее значение коэффициента термического расширения между  $20$  и  $120^\circ \text{ C}$ , измеренное непосредственно dilatометром, составляет  $32 \cdot 10^{-6}$  [283].

Температура плавления  $\text{MgF}_2$ . Точка плавления  $\text{MgF}_2$ , найденная различными авторами, представлена в

табл. 224. Там же приведены температуры, рекомендованные в сводках. Для металлургических расчетов следует пользоваться значением 1263° С.

Таблица 224  
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $MgF_2$

| Температура |       | Год  | Автор         | Литературный источник |
|-------------|-------|------|---------------|-----------------------|
| °С          | °К    |      |               |                       |
| 1264        | 1537* | 1908 | Бек           | [284]                 |
| 1270        | 1543  | 1927 | Сташе и Грубе | [285]                 |
| 1248        | 1521  | 1933 | Фузея и др.   | [286]                 |
| 1266        | 1539  | 1935 | Окамото и др. | [287]                 |
| 1263        | 1536  | 1945 | Нейлор        | [189]                 |
| 1221        | 1494  | 1936 | Келли         | [67]                  |
| 1263        | 1536  | 1952 | Россини       | [119]                 |
| 1263        | 1536  | 1949 | Келли         | [110]                 |

\* Из кривой затвердевания в системе  $CaF_2 - MgF_2$ .

Температура кипения  $MgF_2$ . Экстраполяцией кривой упругости пара [208] для температуры кипения  $MgF_2$  найдена цифра 2260° С. В справочниках рекомендуется: 2239° С [21], 2500° К [119] и 2230° С [289].

Давление насыщенного пара  $MgF_2$ . Давление пара  $MgF_2$  динамическим методом измеряли Руфф и Ле Буше [208] и методом эффузии при 1282—1462° К — Евсеев и Пожарская. Ниже приведены данные Руффа и Ле Буше:

|                         |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ K$           | 1934 | 2026 | 2035 | 2065 | 2078 | 2129 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 10,6 | 24   | 26,6 | 46   | 42,2 | 61   |

Гюнтер [193] определял давление пара  $MgF_2$ , по Кнудсену, в графитовом тигле. Данные, полученные экстраполяцией к высоким температурам, хорошо согласуются с величинами Руффа и Ле Буше.

Уравнение Гюнтера ниже 1221° для  $MgF_2$  (тв)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 11,31 - 19500/T;$$

для  $MgF_2$  (ж) выше 1221° С

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,33 - 16100/T,$$

Теплоемкость  $MgF_2$ . Теплоемкость  $MgF_2$  при отрицательных температурах, измеренная Тоддом [201], представлена в табл. 225. Средняя ошибка в данных равна  $\pm 0,3\%$ , ошибка измерения  $\pm 0,1\%$ . Более ранние данные в интервале 17—86° К см. [290].

Средние и истинные теплоемкости  $MgF_2$  при положительных температурах, полученные Кре-

Таблица 225  
ИСТИННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ  $MgF_2$  [201],  
кал/моль · град

| $T, ^\circ K$ | $C_p$ | $T, ^\circ K$ | $C_p$ | $T, ^\circ K$ | $C_p$   |
|---------------|-------|---------------|-------|---------------|---------|
| 54,22         | 1,577 | 114,54        | 6,380 | 216,7         | 12,37   |
| 58,05         | 1,836 | 124,76        | 7,169 | 226,4         | 12,74   |
| 62,12         | 2,131 | 135,83        | 8,007 | 236,2         | 13,06   |
| 66,64         | 2,467 | 146,10        | 8,707 | 246,1         | 13,38   |
| 71,12         | 2,818 | 155,72        | 9,339 | 256,2         | 13,73   |
| 75,72         | 3,188 | 166,02        | 9,951 | 266,3         | 13,98   |
| 80,20         | 3,552 | 176,0         | 10,51 | 276,2         | 14,23   |
| 83,62         | 3,852 | 186,0         | 11,02 | 286,5         | 14,47   |
| 94,70         | 4,754 | 196,0         | 11,49 | 296,5         | 14,67   |
| 104,30        | 5,547 | 206,3         | 11,94 | (298,16)      | (14,72) |

Таблица 226  
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $MgF_2$  [215]

| Средняя температура |       | Пределы температур |      | Теплоемкость           |                           |
|---------------------|-------|--------------------|------|------------------------|---------------------------|
| °С                  | °К    | от                 | до   | удельная, кал/г · град | молярная, кал/моль · град |
| 158                 | 431,2 | 16                 | 300  | 0,2496                 | 15,55                     |
| 208                 | 481,2 | 16,5               | 400  | 0,2560                 | 15,95                     |
| 258                 | 531,2 | 16                 | 500  | 0,2605                 | 16,23                     |
| 308                 | 581,2 | 16,5               | 600  | 0,2727                 | 16,99                     |
| 358                 | 631,2 | 16                 | 700  | 0,2858                 | 17,81                     |
| 408                 | 681,2 | 16,5               | 800  | 0,2895                 | 18,04                     |
| 458                 | 731,2 | 16                 | 900  | 0,2940                 | 18,32                     |
| 507,5               | 780,7 | 15                 | 1000 | 0,3085                 | 19,23                     |

Таблица 227  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $MgF_2$  [215]

| Температура |        | Теплоемкость           |                           |
|-------------|--------|------------------------|---------------------------|
| °С          | °К     | удельная, кал/г · град | молярная, кал/моль · град |
| 300         | 573,2  | 0,2695                 | 16,79                     |
| 400         | 673,2  | 0,2887                 | 17,99                     |
| 500         | 773,2  | 0,3084                 | 19,22                     |
| 600         | 873,2  | 0,3287                 | 20,48                     |
| 700         | 973,2  | 0,3495                 | 21,78                     |
| 800         | 1073,2 | 0,3708                 | 23,11                     |
| 900         | 1173,2 | 0,3927                 | 24,47                     |
| 1000        | 1273,2 | 0,4151                 | 25,84                     |

стовниковым и Каретниковым [215], представлены в табл. 226 и 227 соответственно.

Точность измерений Крестовникова и Каретникова [215] составляла 1,5—2%; для своих данных они составили уравнение зависимости удельной теплоемкости от температуры:

$$c_p = 0,21509 + 1,734 \cdot 10^{-4}t + 2,66 \cdot 10^{-8}t^2, \quad (15 - 1000^\circ \text{С}).$$

Келли [95] рекомендует следующие значения низкотемпературных теплоемкостей:

|                                |        |        |      |     |     |       |       |
|--------------------------------|--------|--------|------|-----|-----|-------|-------|
| $T, ^\circ K$                  | 10     | 25     | 50   | 100 | 150 | 200   | 298   |
| $C_p, \text{ кал/моль · град}$ | (0,01) | (0,21) | 1,33 | 5,2 | 9,0 | 11,66 | 14,72 |

13\*

Для мольной теплоемкости приводится уравнение [215]

$$C_p = 12,0 + 8,5 \cdot 10^{-3}T; \quad (\pm 5\%; 273 - 1273^\circ \text{K}).$$

Россини [119] рекомендует следующие значения стандартной теплоемкости: для  $\text{MgF}$  (г)  $C_p = 7,82 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , для  $\text{MgF}_2$  (тв)  $C_p = 14,72 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Нейлор [189] составил уравнения, которые рекомендуют Келли, Кубашевский и Эванс: .  
для твердого  $\text{MgF}_2$

$$C_p = 16,93 + 2,52 \cdot 10^{-3}T - 2,2 \cdot 10^{-5}T^2, \\ (\pm 2\%; 298 - 1536^\circ \text{K});$$

для жидкого  $\text{MgF}_2$

$$C_p = 22,57, \quad (\pm 0,2\%; 1536 - 5000^\circ \text{K});$$

для газообразного  $\text{MgF}$

$$C_p = 8,64 + 0,18 \cdot 10^{-3}T - 0,82 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (0,2\%; \\ 298 - 2000^\circ \text{K}) \quad [116].$$

Теплота плавления  $\text{MgF}_2$ . Гюнтер [195] рассчитал теплоту плавления  $\text{MgF}_2$ , равную  $13500 \text{ кал/моль}$ , что оказалось выше, чем непосредственно определенная им же  $5900 \text{ кал/моль}$ . Брицке и др. [123] из кривых плавления бинарной системы определили  $\Delta H_{\text{пл}} = L_{\text{пл}} = 5900 \text{ кал/моль}$ . По данным Нейлора [189],  $L_{\text{пл}} = 13900 \text{ кал/моль}$  при температуре около  $1536^\circ \text{K}$ . Последняя величина рекомендуется в основных современных справочниках.

Теплота испарения  $\text{MgF}_2$ . Из собственных измерений упругости насыщенного пара  $\text{MgF}_2$  Руфф и Ле Буше [208] нашли  $L_{\text{исп}} = 69800 \text{ кал/моль}$ .

Россини [119] рекомендует  $L_{\text{исп}} = 65000 \text{ кал/моль}$  при  $2500^\circ \text{K}$ . Кубашевский и Эванс считают  $L_{\text{исп}} = 65000 \pm 6000 \text{ кал/моль}$ .

Теплота сублимации  $\text{MgF}_2$ .  $L_{\text{субл}} = 87000 \pm 7000$  при  $25^\circ \text{C}$ .

В сводке Брюера [289] приводится величина  $L_{\text{субл}} = 93600 \pm 6000$  в точке плавления.

По данным [208, 202], теплота сублимации при  $0^\circ \text{K}$  равна  $86000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$ .

Энтальпия  $\text{MgF}_2$ . Расчет по данным Тодда [201], проведенный в [202], дает величину  $H_{298}^0 - H_0^0 = 2370 \pm 10 \text{ кал/моль}$ .

Наиболее надежные определения энтальпии кристаллического и жидкого  $\text{MgF}_2$  произведены Нейлором [189] в интервале  $298 - 1760^\circ \text{K}$ . Брицке [123] приводит следующие данные для энтальпии твердого  $\text{MgF}_2$ :

|                                       |      |      |      |      |       |       |       |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$                   | 373  | 473  | 573  | 673  | 873   | 1073  | 1273  |
| $H_T - H_{273,2}^0, \text{ кал/моль}$ | 1440 | 2970 | 4620 | 6370 | 10200 | 14480 | 19100 |

Данные Нейлора по энтальпии твердого и жидкого  $\text{MgF}_2$  [189] и газообразного  $\text{MgF}$  [116] представлены в табл. 228 и 229 соответственно. Эти данные охвачены уравнениями: для твердого  $\text{MgF}_2$

$$H_T - H_{298,2} = 16,93T + 1,26 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,20 \cdot 10^{-5}T^{-1} - \\ - 5898, \quad (\pm 0,2\%; 298 - 1536^\circ \text{K});$$

Таблица 228

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО  $\text{MgF}_2$  [189]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0, \text{ кал/моль}$ | $S_T - S_{298,2}^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0, \text{ кал/моль}$ | $S_T - S_{298,2}^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <i>Твердый</i>      |                                       |                                                         | <i>Твердый</i>      |                                       |                                                         |
| 400                 | 1645                                  | 4,75                                                    | 1400                | 20460                                 | 27,82                                                   |
| 500                 | 3320                                  | 8,47                                                    | 1500                | 22490                                 | 29,22                                                   |
| 600                 | 5080                                  | 11,68                                                   | 1536                | 23220                                 | 29,70                                                   |
| 700                 | 6890                                  | 14,47                                                   | <i>Жидкий</i>       |                                       |                                                         |
| 800                 | 8720                                  | 16,92                                                   | 1536                | 37120                                 | 38,75                                                   |
| 900                 | 10590                                 | 19,12                                                   | 1600                | 38560                                 | 39,67                                                   |
| 1000                | 12510                                 | 21,14                                                   | 1700                | 40820                                 | 41,04                                                   |
| 1100                | 14450                                 | 22,99                                                   | 1800                | 43080                                 | 42,33                                                   |
| 1200                | 16430                                 | 24,71                                                   | 1900                | 45340                                 | 43,55                                                   |
| 1300                | 18440                                 | 26,32                                                   | 2000                | 47600                                 | 44,71                                                   |

Таблица 229

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{MgF}$  (г) [116]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0, \text{ кал/моль}$ | $S_T - S_{298,2}^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298,2}^0, \text{ кал/моль}$ | $S_T - S_{298,2}^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 400                 | 810                                   | 2,33                                                    | 1000                | 5955                                  | 10,15                                                   |
| 500                 | 1640                                  | 4,19                                                    | 1200                | 7715                                  | 11,75                                                   |
| 600                 | 2485                                  | 5,73                                                    | 1400                | 9485                                  | 13,12                                                   |
| 700                 | 3345                                  | 7,05                                                    | 1600                | 11260                                 | 14,31                                                   |
| 800                 | 4210                                  | 8,21                                                    | 1800                | 13035                                 | 15,35                                                   |
| 900                 | 5080                                  | 9,23                                                    | 2000                | 14815                                 | 16,29                                                   |

для жидкого  $\text{MgF}_2$

$$H_T - H_{298,2} = 22,60T + 2400, \quad (\pm 0,1\%; \quad 1536 - 2000^\circ \text{ K});$$

для газообразного  $\text{MgF}$

$$H_T - H_{298,2} = 8,64T + 0,09 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,82 \cdot 10^5 T^{-1} - 2859, \quad (\pm 0,2\%; \quad 298 - 2000^\circ \text{ K}).$$

Энтродия  $\text{MgF}_2$ . Стандартная энтропия  $\text{MgF}_2$  при  $25^\circ \text{ C}$  была определена из низкотемпературных теплоемкостей (см. табл. 225) Тоддом [201] и был найден прирост энтропии между  $51,0$  и  $298,2^\circ \text{ K}$ . Прирост энтропии между  $0$  и  $51,0^\circ \text{ K}$  был получен с помощью комбинации функций Дебая и Эйнштейна, охватывающей все результаты по теплоемкостям [206]. Среднее суммарное отклонение от измеренных данных составило  $1\%$ :

$$D\left(\frac{326}{T}\right) + 2E\left(\frac{553}{T}\right).$$

Таким образом было получено:

$$S_{-51,00^\circ \text{ K}}^0 \text{ (экстраполировано)} = 0,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_{51,00-298,2^\circ \text{ K}}^0 \text{ (измерено)} = 13,14 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_{298,16}^0 = 13,68 \pm 0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

Экстраполированная величина энтропии  $0,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  составляет менее  $4\%$  от  $S_{298}^0$ . Это значение стандартной энтропии для  $\text{MgF}_2$  (тв) приводится в основных современных справочниках.

Жук [288], исходя из произведения растворимости, рассчитал  $S_{298}^0 = 19,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Стандартная энтропия газообразного  $\text{MgF}$  рекомендуется Россини [119]:  $S_{298}^0 = 54,85 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Энтродия плавления  $\text{MgF}_2$ . Россини [119] рекомендует для энтропии плавления  $\text{MgF}_2$   $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 9,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $1536^\circ \text{ K}$ . Учитывая приведенные Келли [110] данные для  $L_{\text{пл}} = 13900 \text{ кал/моль}$  при температуре  $1536^\circ \text{ K}$ , получаем  $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 8,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Энтродия испарения  $\text{MgF}_2$ . Пользуясь правилом Трутона, Вартенберг [291] нашел энтропию испарения  $\text{MgF}_2$  как частное от деления:

$$\Delta S_{\text{исп}} = L_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} = 27,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

С использованием улучшенной формулы Нернста он получил  $\Delta S_{\text{исп}} = 27,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Руфф и Ле Буше [208] нашли  $\Delta S_{\text{исп}} = 28,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Россини [119] рекомендует  $\Delta S_{\text{исп}} = 26,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  при  $2500^\circ \text{ K}$ .

Смит и Свайт [62] предложили уравнение:

$$\Delta S_{\text{исп}}^0 = 35,06 - 2,694 \lg T - 1,50 \cdot 10^{-3}T - 0,39 \cdot 10^5 T^{-2},$$

по которому  $\Delta S_{298}^0 = 27,51 \text{ э. е.}$

Из стандартных величин энтропий  $\Delta S_{298}^0 = 27,74 \text{ э. е.}$

Для металлургических расчетов можно пользоваться величиной  $\Delta S_{298\text{исп}}^0 = 28,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Теплота образования  $\text{MgF}_2$ . Величины теплоты образования кристаллического  $\text{MgF}_2$  из элементов, полученные различными методами разными авторами, представлены в табл. 230.

Таблица 230

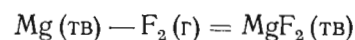
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{MgF}_2$ , кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$ | Метод определения                                                                                                                          | Год  | Автор      | Литературный источник |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------|-----------------------|
| 210700              | Вычислено из теплоты реакции<br>$\text{MgSO}_4\text{aq} + 2\text{KFa} = \text{MgF}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4\text{aq} - 1700 \text{ кал}$ | 1884 | Гунтц      | [292]                 |
| 208100              | Вычислено из<br>$\text{MgCl}_2\text{aq} + \text{AgF} = \text{MgF}_2 + 2\text{AgCl} + 29050 \text{ кал}$                                    | 1929 | Патерсон   | [293]                 |
| 264300              | Из теплоты растворения                                                                                                                     | 1926 | Вартенберг | [295]                 |
| 263201              | Вычислено из теплоты реакции $\text{MgCl}_2 + \text{AgF}$                                                                                  | 1929 | —          | [296]                 |
| 264300              | —                                                                                                                                          | 1932 | Петерсон   | [294]                 |
| 261400              | Растворение в $\text{HCl}$ и $\text{HF}$                                                                                                   | 1942 | Вартенберг | [187]                 |
| 263800              | —                                                                                                                                          | 1949 | Брицке     | [123]                 |

В справочниках (Россини и др.) рекомендуется  $\Delta H_{298}^0 = -263500 \text{ кал/моль}$ . В сборнике [202] эта цифра уточняется:  $\Delta H_{298}^0 = -263500 \pm 1000 \text{ кал/моль}$ . Для металлургических расчетов следует принять последнюю величину.

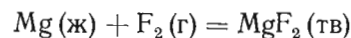
Для теплоты образования  $\text{MgF}$  (г) приводятся разные значения  $\Delta H_{298}^0 = -20000$  [119],  $-66500 \pm 20000$  [202],  $-95000 \text{ кал/моль}$  [123] Кубашевский и Эванс [118] рекомендуют

для реакций:



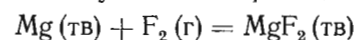
$$\Delta H^\circ = -267200 \pm 3000 \text{ кал/моль, } (298 - 923^\circ \text{ К})$$

и



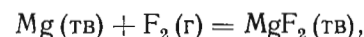
$$\Delta H^\circ = -269300 \pm 3000 \text{ кал/моль } (923 - 1276^\circ \text{ К}).$$

Энтродия образования  $\text{MgF}_2$ . С учетом имеющихся данных по энтропии для участников реакции



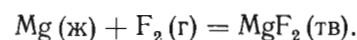
стандартная энтропия образования составляет  $-42,73 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ , из данных по  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta Z_{298}^\circ$  она равна  $-42,60 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ .

Изобарный потенциал образования  $\text{MgF}_2$ . Значения стандартного изобарного потенциала образования  $\text{MgF}_2$  из элементов, приводимые в основных современных справочниках [21, 119], составляют  $\Delta Z_{298}^\circ = -250800$  и  $-255200$  [118]. Жук [288], исходя из произведений растворимости, рассчитал  $\Delta Z_{298}^\circ = -252400 \text{ кал/моль}$ . Кубашевский и Эванс [118] предложили следующие уравнения для реакций:



$$\Delta Z_T^\circ = -267200 + 40,2T (\pm 3000 \text{ кал/моль; } 298 - 923^\circ \text{ К}),$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -255200 \text{ кал/моль;}$$



$$\Delta Z_T^\circ = -269300 + 42,5T (\pm 3000 \text{ кал/моль; } 923 - 1276^\circ \text{ К}).$$

Энергия диссоциации  $\text{MgF}_2$ . Рассчитана [202] для  $\text{MgF (г)}$   $D_0 = 120000 \pm 20000 \text{ кал/моль}$  и для  $\text{MgF}_2 (\text{тв})$   $D_0 = 248000 \pm 25000 \text{ кал/моль}$ .

## § 18. УГЛЕКИСЛЫЙ МАГНИЙ $\text{MgCO}_3$ ( $M = 85,310$ )

Кристаллическая структура  $\text{MgCO}_3$ .  $\text{MgCO}_3$  (магнезит) имеет гексагональную решетку типа  $\text{NaNO}_3$ , симметрия  $D_{3d}^6$ ;  $a = 5,61 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 48^\circ 12'$ . В элементарной ячейке 2 молекулы.

Плотность  $\text{MgCO}_3$  колеблется в пределах  $2,94 - 3,07 \text{ г/см}^3$ ; среднее значение плотности  $3,037 \text{ г/см}^3$ , температура разложения с плавлением  $350^\circ \text{ С}$  [21].

Теплоемкость  $\text{MgCO}_3$ . Истинная молекулярная теплоемкость кристаллического  $\text{MgCO}_3$  по данным (оригинальным и справочным) различных авторов представлена в табл. 231.

Таблица 231

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{MgCO}_3$ . кал/моль·град

| Температура       |                   | Теплоемкость<br>$C_p$ | Год  | Автор    | Литератур-<br>ный источник |
|-------------------|-------------------|-----------------------|------|----------|----------------------------|
| $^\circ \text{С}$ | $^\circ \text{К}$ |                       |      |          |                            |
| -263,2            | 10                | (0,01)                | 1950 | Келли    | [95]                       |
| -248,2            | 25                | (0,17)                |      |          |                            |
| -223,2            | 50                | (1,14)                |      |          |                            |
| -216,9            | 56,3              | 1,584                 | 1934 | Андерсон | [297]                      |
| -212,5            | 60,7              | 1,998                 |      |          |                            |
| -203,6            | 69,6              | 2,797                 |      |          |                            |
| -189,3            | 83,9              | 4,199                 |      |          |                            |
| -173,2            | 100               | (5,93)                | 1950 | Келли    | [95]                       |
| -165,6            | 107,6             | 6,647                 | 1934 | Андерсон | [297]                      |
| -151,6            | 121,6             | 7,971                 |      |          |                            |
| -132,5            | 140,7             | 9,768                 |      |          |                            |
| -123,2            | 150               | (10,5)                | 1950 | Келли    | [95]                       |
| -112,9            | 160,3             | 11,25                 | 1934 | Андерсон | [297]                      |
| -73,2             | 200,0             | 13,85                 | 1950 | Келли    | [95]                       |
| -71,9             | 201,3             | 13,92                 | 1934 | Андерсон | [297]                      |
| -44,0             | 229,2             | 15,23                 |      |          |                            |
| -22,4             | 250,8             | 16,42                 |      |          |                            |
| +0,3              | 273,5             | 17,36                 |      |          |                            |
| 18,4              | 291,6             | 17,91                 | 1923 | Митчелл  | [218]                      |
| 25,0              | 298,2             | 16,86 $\pm 0,5\%$     |      |          |                            |
| 25,0              | 298,2             | 18,05                 |      |          |                            |
| 25,0              | 298,2             | 18,05                 |      |          |                            |
|                   |                   |                       | 1950 | Келли    | [95]                       |
|                   |                   |                       | 1952 | Россини  | [119]                      |

Средняя теплоемкость в интервале  $17 - 99^\circ \text{ С}$ , найденная Ульрихом и Вольни [298], составляет  $0,2456 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$  и  $20,71 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Уравнения зависимости теплоемкости  $\text{MgCO}_3$  от температуры были рассчитаны Келли [54] для температур выше комнатной:

$$C_p = 10,25 + 27,54 \cdot 10^{-3}T - 0,32 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

и по новейшим данным [110]

$$C_p = 18,62 + 13,80 \cdot 10^{-3}T - 4,16 \cdot 10^{-5}T^{-2},$$

( $\pm 1\%$ ;  $298 - 750^\circ \text{ К}$ ).

Для металлургических расчетов следует пользоваться последним уравнением.

Энтальпия  $\text{MgCO}_3$ . Значения энтальпии  $\text{MgCO}_3$ , полученные Келли [110], представлены в табл. 232.

Таблица 232

ЭНТАЛЬПИЯ и ЭНТРОПИЯ  $\text{MgCO}_3$  [110]

| Температура |     | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T^0 - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|-------------|-----|---------------------------------|--------------------------------------|
| °C          | °K  |                                 |                                      |
| 126,8       | 400 | 2060                            | 5,92                                 |
| 226,8       | 500 | 4300                            | 10,91                                |
| 326,8       | 600 | 6790                            | 15,45                                |
| 426,8       | 700 | 9450                            | 19,54                                |
| 476,8       | 750 | 10820                           | 21,43                                |

Этим данным соответствует уравнение:

$$H_T^0 - H_{298,2}^0 = 18,62 + 6,90 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 7560, \quad (0,4\%; 298 - 750^\circ \text{K}).$$

Энтропия  $\text{MgCO}_3$ . По данным Андерсона (см. теплоемкость  $\text{MgCO}_3$ ),

$$S_{298,2}^0 = 15,7 \pm 0,2 \text{ кал/г} \cdot \text{моль (графически),}$$

$$S_{298,2}^0 = 15,8 \text{ кал/г} \cdot \text{моль (по уравнению).}$$

Из этой величины  $0,57 \text{ кал/г} \cdot \text{моль}$  приходится на экстраполяцию ниже  $56,3^\circ \text{K}$ . В сводках рекомендуется величина  $S_{298}^0 = 15,7 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

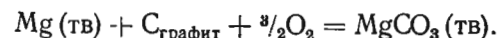
Уравнение зависимости энтропии от температуры вычислено по последнему уравнению Келли для теплоемкости:

$$S_T^0 = -97,26 + 43,0 \lg T + 13,8 \cdot 10^{-3} T + 2,08 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = -112,96 + 43,0 \lg T + 13,8 \cdot 10^{-3} T + 2,08 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Значения  $S_T^0 - S_{298}^0$ , отвечающие последнему уравнению, по данным Келли, представлены в табл. 232.

Теплота образования  $\text{MgCO}_3$ . В табл. 233 приведена теплота образования углекислого магния по реакции



Величины  $-\Delta H_{298}^0$ , рекомендованные в справочниках, также приведены в табл. 233.

Таблица 233

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{MgCO}_3$ , кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$      | Метод                       | Год  | Автор                    | Литературный источник |
|--------------------------|-----------------------------|------|--------------------------|-----------------------|
| 266600                   | —                           | 1847 | Бертело                  | [299]                 |
| 266600                   | Вычисление                  | 1935 | Келли и Андерсон         | [214]                 |
| 260400                   | Калориметрический           | 1954 | Капустинский и Стаханова | [300]                 |
| 268100                   | Из данных по равновесию     | 1949 | Брицке и др.             | [123]                 |
| 265100                   | Из калориметрических данных |      |                          |                       |
| 266600                   | —                           | 1944 | Ланге                    | [81]                  |
| 267390 (при $18^\circ$ ) | —                           | 1937 | —                        | [21]                  |
| 266000                   | —                           | 1952 | Россини                  | [119]                 |

Зависимость теплоты образования  $\text{MgCO}_3$  от температуры выражается уравнением, полученным Келли [214]:

$$\Delta H_T^0 = -263110 - 11,03T + 11,60 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,665 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -266600.$$

С учетом новых уравнений для теплоемкости  $\text{Mg}$  (тв) и  $\text{MgCO}_3$  (тв) (см. теплоемкость  $\text{Mg}$  и  $\text{MgCO}_3$ ) это уравнение принимает вид

$$\Delta H_T^0 = -265999 - 1,42T + 3,87 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,21 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -266600.$$

Энтропия образования  $\text{MgCO}_3$ . Из величин стандартных энтропий Келли [214] получил  $\Delta S_{298,2}^0 = -67,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Комбинируя уравнения Келли для  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  образования  $\text{MgCO}_3$  из элементов (см. ниже), получаем:

$$\Delta S_T^0 = -8,98 - 25,4 \lg T + 23,2 \cdot 10^{-3} T - 1,833 \cdot 10^5 T^{-2},$$

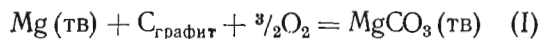
$$\Delta S_{298}^0 = -67,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Комбинируя выведенные нами уравнения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  (см. ниже), получаем:

$$\Delta S_T^0 = -59,42 - 3,27 \lg T + 0,105 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$\Delta S_{298}^0 = -67,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Изобарный потенциал образования  $\text{MgCO}_3$ . Для реакции



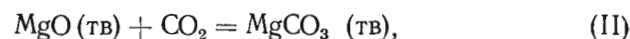
из теплоты образования и энтропий по 3-му закону:  $\Delta Z_{298}^0 = -246634 \text{ кал/моль}$ . Рекомендуемая в справочниках величина [21, 119]  $\Delta Z_{298}^0 = -246000 \text{ кал/моль}$ .

Для зависимости  $\Delta Z_T^0$  от температуры Келли [214] дает уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -263110 + 25,4T \lg T - 11,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,832 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,05T, \quad (\text{I})$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -246630 \text{ кал/моль}.$$

Комбинируя уравнения теплоемкости  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CO}_2$  с энтропийными данными, Келли вывел уравнения зависимости теплоты и свободной энергии диссоциации  $\text{MgCO}_3$  от температуры:



$$\Delta H_T^0 = -24810 - 10,95T + 11,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,72 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta Z_T^0 = -24810 + 25,22T \lg T - 11,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,86 \cdot 10^5 T^{-1} - 26,6T; \quad (\text{2})$$

$$\Delta H_{298,2}^0 = -28270 \text{ кал/моль}; \quad \Delta Z_{298,2}^0 = -15810 \text{ кал/моль};$$

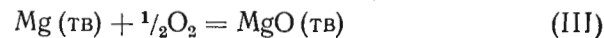
$$\Delta S_{298,2}^0 = -41,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

С учетом новейших уравнений для теплоемкости  $\text{Mg}$  и  $\text{MgCO}_3$  уравнение свободной энергии образования  $\text{MgCO}_3$  принимает вид

$$\Delta Z_T^0 = -265999 + 3,27T \lg T - 3,87 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,105 \cdot 10^5 T^{-1} + 58,0T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -246000 \text{ кал/моль}.$$

Комбинируя это уравнение с уравнениями:



$$\Delta Z_{\text{III}}^0 = -144293 - 2,48T \lg T + 0,72 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,29 \cdot 10^5 T^{-1} + 31,06T; \quad (\text{3})$$



$$\Delta Z_{\text{IV}}^0 = -93590 + 1,40T \lg T + 0,07 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,20T, \quad (\text{4})$$

получаем I—III—IV = V,



$$\Delta Z_V^0 = -28116 + 4,35T \lg T - 4,66 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,195 \cdot 10^5 T^{-1} + 32,14T, \quad (\text{5})$$

$$\Delta Z_T^0 = 4,575T \lg P_{\text{CO}_2}. \quad (\text{6})$$

Вычисленные по уравнениям (2), (5) и (6)  $\Delta Z^0$ ,  $\lg P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{CO}_2}$  для сравнения приведены в табл. 234.

Таблица 234

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ  $\text{MgCO}_3$ 

| Температура |     | По уравнению (2) и (6) |                       |                               | По уравнению (5) и (6) |                       |                               |
|-------------|-----|------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| °C          | °K  | $\Delta Z_T^0$         | $\lg P_{\text{CO}_2}$ | $P_{\text{CO}_2}, \text{ ат}$ | $\Delta Z_T^0$         | $\lg P_{\text{CO}_2}$ | $P_{\text{CO}_2}, \text{ ат}$ |
| 25          | 298 | -15813                 | -11,602               | $2,4 \cdot 10^{-12}$          | -15683                 | -11,506               | $3,12 \cdot 10^{-12}$         |
| 100         | 373 | -12682                 | -7,433                | $3,69 \cdot 10^{-8}$          | -12550                 | -7,356                | $4,40 \cdot 10^{-8}$          |
| 150         | 423 | -10596                 | -5,527                | $2,97 \cdot 10^{-6}$          | -10475                 | -5,413                | $3,86 \cdot 10^{-6}$          |
| 200         | 473 | -8516                  | -3,935                | $1,16 \cdot 10^{-4}$          | -8411                  | -3,887                | $1,30 \cdot 10^{-4}$          |
| 300         | 573 | -4392                  | -1,676                | $2,11 \cdot 10^{-2}$          | -4320                  | -1,648                | $2,25 \cdot 10^{-2}$          |
| 400         | 673 | -334                   | -0,108                | 0,78                          | -289                   | -0,094                | 0,824                         |

Термическая диссоциация  $\text{MgCO}_3$ . Андерсон [301] нашел для начала диссоциации температуру  $405^\circ\text{C}$ , для конца диссоциации  $750^\circ\text{C}$ . Фридрих и Смит [302] нашли, что разложение  $\text{MgCO}_3$  начинается при  $570^\circ\text{C}$  и наиболее интенсивно при  $600^\circ\text{C}$ . Келли [214] показал, что равновесное давление разложения  $\text{MgCO}_3$  достигает 1 ат при  $681^\circ\text{K}$ . Исследования Ральстона и др. [303] показывают, что при давлении 1 ат заметной величины разложение достигает не ниже  $848^\circ\text{C}$ .

Давление диссоциации  $\text{MgCO}_3$  по уравнению  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$  изучали Маншо и Лоренц [304]; экспериментально найденные и вычисленные ими по формуле

$$\lg K_{p_1} - \lg K_{p_2} = \frac{\Delta H (T_1 - T_2)}{4,57 T_1 T_2}; \quad \Delta H = 14539.$$

величины представлены в табл. 235.

Данные Келли [214] по давлению диссоциации карбоната магния сведены в табл. 236.

Таблица 235

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{MgCO}_3$  [304]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{ мм рт. ст.}$ |           |
|---------------------|-------------------------|-----------|
|                     | найденно                | вычислено |
| 400                 | 0,1                     | 0,3       |
| 450                 | 7                       | 6         |
| 490                 | 59                      | 63        |
| 540                 | 747                     | 721       |
| 570                 | 1340                    | 3,7 ат    |
| 600                 | —                       | 13,87     |
| 700                 | —                       | 437,2     |

Таблица 236

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ИЛИ  
КОНСТАНТЫ КАРБОНАТА  
МАГНИЯ [214]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{ ат}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{ ат}$ |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| 471                 | $10^{-4}$       | 612                 | $10^{-1}$       |
|                     |                 | 638                 | 0,25            |
| 510                 | $10^{-3}$       | 659                 | 0,5             |
|                     |                 | 681                 | 1,0             |
| 557                 | $10^{-2}$       | 771                 | 10              |

§ 19. НИТРИД МАГНИЯ  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  ( $M = 100,949$ )

Митчелл [191] нашел три аллотропные модификации с температурой перехода  $823 \pm 3^\circ\text{K}$  для  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $1061 \pm 5^\circ\text{K}$  для  $\beta \rightarrow \gamma$ . Россини [119] со ссылкой на Тодда [308] подтверждает эти данные.

Кристаллическая структура  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ .  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$  имеет кубическую объемноцентрированную решетку [81, 305] типа  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [118] или  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  [307] с  $a = 9,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$  или  $9,96 + 0,02 \text{ \AA}$  [307], или  $9,93 \text{ \AA}$  [306]. В сводках приводятся как первая, так и последняя цифры. В элементарной ячейке 12 или 16 молекул [309].

Плотность  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  при  $25^\circ$  составляет  $2,712 \text{ г/см}^3$  [306], рентгенографические измерения дают  $2,705 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$  [309], плотность, рассчитанная Херггом [305],  $2,043 \text{ г/см}^3$ .

Теплоемкость  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Сато [216] измерял среднюю теплоемкость в калориметре со льдом в интервалах  $0-996^\circ$ ,

$0-322,6^\circ$ ,  $0-418,2^\circ$  и вычислил уравнение истинной удельной теплоемкости:

$$C_p = 0,226 + 2,462 \cdot 10^{-4}t - 3,693 \cdot 10^{-8}T^2.$$

Митчел [191] нашел значение стандартной теплоемкости для  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$ :

$$C_{p298} = 24,99 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Брицке из теплоемкостей Сато [216], полученных для препарата, содержащего 80%  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , вычислил следующее уравнение:

$$C_p = 16,95 + 22,2 \cdot 10^{-3}T, \quad (2\%; 273-691^\circ\text{K}).$$

Келли [110] для всех трех модификаций  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  рекомендует следующие уравнения:

для  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$C_p = 20,77 + 11,20 \cdot 10^{-3}T, \quad (298-823^\circ\text{K});$$

для  $\beta\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$C_p = 20,07 + 10,66 \cdot 10^{-3}T, \quad (823-1061^\circ\text{K});$$

для  $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$C_p = 28,50 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}, \quad (1061-1300^\circ\text{K}).$$

По оценке Кубашевского, точность всех этих уравнений составляет  $\pm 3\%$ .

Энтальпия  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Брицке [123] рекомендует следующие значения энтальпии  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , кал/моль:

|                     |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$ | 373  | 473  | 573  | 673   |
| $H_T - H_{298,2}^0$ | 2405 | 5050 | 7910 | 11020 |

Изменение энтальпии  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  с температурой в интервале  $400-1300^\circ\text{K}$ , по данным Келли [110], показано в табл. 237.

Таблица 237

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  [110]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400                 | 2510                          | 7,24                               | 900                 | 16550                         | 29,70                              |
| 500                 | 5100                          | 13,01                              | 1000                | 19570                         | 32,89                              |
| 600                 | 7790                          | 17,92                              | 1061 (β)            | 21460                         | 34,72                              |
| 700                 | 10590                         | 22,23                              | 1061 (γ)            | 21680                         | 34,93                              |
| 800                 | 13510                         | 26,13                              | 1100                | 22790                         | 35,96                              |
| 823 (α)             | 14190                         | 26,96                              | 1200                | 25640                         | 38,44                              |
| 823 (β)             | 14300                         | 27,09                              | 1300                | 28490                         | 40,72                              |

Этим данным соответствуют следующие уравнения: для  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$H_T - H_{298,2} = 20,77T + 5,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 6690, \quad (0,1\%; 298-823^\circ\text{K}),$$

$$\Delta H_{823} \text{ (перех)} = 110 \text{ кал/моль};$$

для  $\beta\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$H_T - H_{298,2} = 20,07T + 5,33 \cdot 10^{-3}T^2 - 5830,$$

$$(0,1\%; 823-1061^\circ\text{K}),$$

$$\Delta H_{1061} \text{ (перех)} = 220 \text{ кал/моль};$$

для  $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$H_T - H_{298} = 28,50T - 8560, \quad (0,1\%; 1061-1300^\circ\text{K}).$$

Саузерд [192] калориметрически определил  $\Delta H = H_T - H_{298,2}$ , отвечающее трем формам  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ :

$$\Delta H_\alpha = -7125 + 22,81T + 3,65 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$\Delta H_\beta = -10020 + 29,60T;$$

$$\Delta H_\gamma = -9695 + 29,54T.$$

Из этих уравнений им были рассчитаны теплоемкость и энтропия при 350—1200°K. Митчелл [191] определил теплоту перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  220 кал/моль и  $\beta \rightarrow \gamma$  260 кал/моль. В сводке Россини [119] рекомендуются те же данные.

Энтропия  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Стандартная энтропия нитрида магния составляет  $S_{298,2}^0 = 21,0 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [118]. Изменение энтропии с температурой по данным Келли приводится в табл. 237. Изменение энтропии при фазовых превращениях по данным, приводимым у Россини [119], составляет  $\Delta S_{(\alpha-\beta)}^0 = 0,24 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ;  $\Delta S_{(\beta \rightarrow \gamma)}^0 = 0,27 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Теплота образования  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Значения теплоты образования  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  из элементов, определенные разными авторами, а также рекомендуемые в справочниках представлены в табл. 238.

Саузерд [192] на основании собственных данных по теплоте образования  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  вывел уравнение зависимости теплоты образования  $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$  от температуры по уравнению



$$Q_p = -224240 - 3,54T - 5,0 \cdot 10^{-4}T^2.$$

Таблица 238

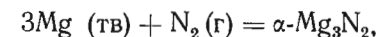
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , кал/моль

| $-\Delta H_{298}^0$                                                                                          | Метод                                                             | Год       | Автор         | Литературный источник |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|---------------|-----------------------|
| <i>По реакции <math>3\text{Mg (тв)} + \text{N}_2 \text{ (г)} = \text{Mg}_3\text{N}_2 \text{ (тв)}</math></i> |                                                                   |           |               |                       |
| 119700                                                                                                       | Растворение в 0,25-м. $\text{H}_2\text{SO}_4$                     | 1912      | Матиньон      | [310]                 |
| 115180                                                                                                       | Растворение в $\text{HCl}$                                        |           |               |                       |
| 115090                                                                                                       | » в воде                                                          | 1932      | Неймани и др. | [311]                 |
| 11600 ± 2000                                                                                                 | Прямое измерение                                                  | 1932      | » » »         | [312]                 |
| 116000                                                                                                       | То же                                                             | 1934      | » » »         | [212]                 |
| 110240 ± 275                                                                                                 | $3\text{Mg (г)} + \text{N}_2 \text{ (г)} = \text{Mg}_3\text{N}_2$ | 1941      | Саузерд       | [192]                 |
| 110700                                                                                                       | Взрывным методом                                                  | 1958      | Анин и др.    | [313]                 |
| <i>Справочные данные</i>                                                                                     |                                                                   |           |               |                       |
| 116000                                                                                                       |                                                                   | 1944      | Ланге         | [81]                  |
| 118300 <sub>291°K</sub>                                                                                      |                                                                   | 1953—1954 | —             | [21]                  |
| 110240                                                                                                       | Для $\alpha = \text{Mg}_3\text{N}_2$                              |           |               |                       |
| 115180                                                                                                       |                                                                   | 1952      | Россини       | [119]                 |
| 115200                                                                                                       |                                                                   | 1937      | Келли         | [211]                 |
|                                                                                                              |                                                                   | 1949      | Брицке        | [123]                 |

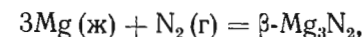
Изобарный потенциал образования  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Уравнение изобарного потенциала образования  $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$  составил Саузерд [192]:

$$\Delta Z_T^0 = -224240 + 189,67T + 5,0 \cdot 10^{-4}T^2 + 8,13T \ln T.$$

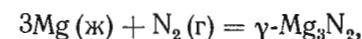
Пирсон [314] для изобарного потенциала образования дает следующие уравнения (точность их  $\pm 3\%$ ):



$$\Delta Z_T^0 = -109600 + 47,41T, \quad (298-823^\circ\text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -115970 + 54,30T, \quad (823-1061^\circ\text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -115750 + 54,09T, \quad (1061-1300^\circ\text{K}).$$

Приняв для теплоемкости  $\text{N}_2$  по табл. 12 (см. настоящий справочник, т. I, стр. 102) среднее значение в интервале 273—800°K  $C_p = 7,25 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ , для теплоемкости  $\text{Mg (тв)}$  и  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$  уравнение Келли и для  $\Delta H_{298}^0$  образования нитрида

величину, рекомендуемую Россини (см. табл. 238), получаем для зависимости теплоты образования  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$  от температуры уравнение

$$Q_p = -110520 - 1,38T + 1,02 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,12 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Приняв для  $\Delta S_{298}^0$  реакции  $3\text{Mg (тв)} + \text{N}_2 (\text{г}) = \text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{тв})$  значение  $-48,0$ , получаем:

$$\begin{aligned}\Delta Z_T^0 &= -110520 + 3,18T \lg T - 10,2 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &+ 0,04 \cdot 10^5T^{-1} + 48,0T, \\ \Delta Z_{298}^0 &= -94772 \text{ кал/моль.}\end{aligned}$$

По уравнению Келли [211]  $\Delta Z_T^0 = -115180 + 48,3T$ ,  $\Delta Z_{298}^0 = -100780 \text{ кал/моль}$ , по 3-му закону  $\Delta Z_T^0 = -110240 + 39,0T$ ,  $\Delta Z_{298}^0 = -98640 \text{ кал/моль}$ .

Термическая диссоциация  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Давление диссоциации  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  изучали Элгардус [315] и Лаффит с сотр. [316]. Их данные представлены ниже:

|                         |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$     | 664 | 670 | 675 | 727 | 805 | 825 | 845 | 867 | 1027 | 1040 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 2,2 | 2,0 | 2,2 | 2,7 | 5,5 | 6,3 | 7,8 | 9,9 | 57   | 67   |

## § 20. АЗОТНОКИСЛЫЙ МАГНИЙ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ( $M = 148,322$ )

Теплоемкость  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Келли [95] дает следующие значения низкотемпературных теплоемкостей  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ :

|                     |       |        |      |      |       |       |       |
|---------------------|-------|--------|------|------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$ | 10    | 25     | 50   | 100  | 150   | 200   | 298   |
| $C_p$               | (0,2) | (2,05) | 6,92 | 16,8 | 22,97 | 27,27 | 33,92 |

Россини [119] для стандартной теплоемкости дает  $C_{p, 298} = 33,94 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Шомат [317] вывел уравнение для теплоемкости  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  в интервале  $298\text{--}600^\circ\text{K}$ :

$$C_p = 10,68 + 71,2 \cdot 10^{-3}T + 1,79 \cdot 10^5T^{-2}.$$

Энтальпия  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Энтальпия и энтропия  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (тв), по данным Келли [110], приведены в табл. 239.

Таблица 239  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (тв) [110]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 350                 | 1820                          | 5,62                               | 500                 | 8150                          | 20,58                              |
| 400                 | 3780                          | 10,86                              | 550                 | 10570                         | 25,19                              |
| 450                 | 5870                          | 15,77                              | 600                 | 13120                         | 29,62                              |

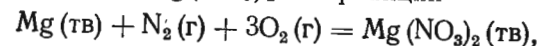
Значениям, приведенным в табл. 239, отвечает уравнение

$$\begin{aligned}H_T - H_{298,2} &= 10,68T + 35,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,79 \cdot 10^5T^{-1} - \\ &- 5748 (0,4\%; 298 - 600^\circ\text{K}).\end{aligned}$$

Шомат и Келли [318] вычислили стандартную энтропию  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $S_{298}^0 = 39,2 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , экстраполяция ниже  $53,09^\circ\text{K}$  дает  $S_{298}^0 = 4,09 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ .

Указанное значение стандартной энтропии рекомендуется в современных справочниках.

Теплота и изобарный потенциал образования  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Юнг [319] растворением в 1-н.  $\text{HCl}$  определил теплоту образования  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  по реакции



$$\Delta H_{298}^0 = -188770 \pm 310 \text{ кал/моль}.$$

Теплоты образования, рекомендуемые в справочниках (кал/моль):  $\Delta H_{298}^0 = -188720$  [21];  $\Delta H_{298}^0 = -188720$  [119],  $\Delta H_{298}^0 = -186770$  [123].

Россини [119] рекомендует следующее значение:

$$\Delta Z_{298}^0 = -140630 \text{ кал/моль}.$$

## § 21. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

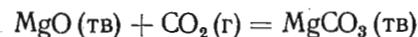
### Восстановление $\text{MgO}$ водородом

По старым данным [320—323], водяной пар при сравнительно невысокой температуре разлагается металлическим магнием.

### Восстановление $\text{MgO}$ углеродом

Паркинсон [324] и Кесслер [325] нашли, что металлический магний восстанавливает  $\text{CO}_2$  до углерода при температуре

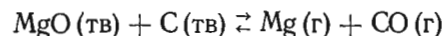
красного каления. Винклер [326] показал, что при медленном нагревании магния в токе  $\text{CO}_2$  металл переходит в карбид с образованием  $\text{CO}$ . При повышении температуры до красного каления магний загорается, образуя  $\text{MgO}$  и  $\text{C}$ . При комнатной температуре [329]  $\text{CO}_2$  адсорбируется магнием очень слабо. Заметная реакция появляется около  $600^\circ\text{C}$ . Уизи, Элиас и Мэй [330] подсчитали  $\lg K_p$  при 800 и  $1200^\circ\text{C}$  для реакции



и определили его равным  $-1,1$  и  $-3,4$ .

По данным Тиде и Бирнбруйера [387], углерод восстанавливает  $\text{MgO}$ . Франк и Уоллен [331] дали приблизительный расчет температуры для практического восстановления  $\text{MgO}$  углеродом при давлении  $1 \text{ мм рт. ст.}$

Константа равновесия реакции



$$\Delta H_{290}^0 = 155440 \text{ кал/моль.}$$

определяется из парциального давления пара  $\text{Mg}$  и  $\text{CO}$

$$K_p = 1/P_{\text{Mg}}P_{\text{CO}}.$$

Тепловой баланс реакции при комнатной температуре вычислен по закону Гесса с помощью значений теплот образования известных для отдельных компонентов реакции  $Q_{290} = 155440 \text{ кал.}$  Так как при образовании  $1 \text{ моля}$  пара  $\text{Mg}$  образуется  $1 \text{ моль}$   $\text{CO}$ , то общее давление  $1 \text{ мм рт. ст.} = 0,0013157 \text{ ат}$  состоит из  $P_{\text{общ}} = 0,036579 \text{ ат}$  ( $P_{\text{Mg}}$ ) +  $+ 0,036579 \text{ ат}$  ( $P_{\text{CO}}$ ) =  $0,0013158 \text{ ат}$ . Отсюда получается значение для  $K_p$ :  $K_p = 1/0,036579^2$ , тем самым  $\lg K_p = 6,36368$ .

Применяя приближенное уравнение по Улиху

$$\lg K_p = -\frac{Q_{p290}}{4,571T_x} + \frac{\Sigma S_{25}}{4,571},$$

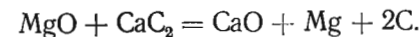
где

$$\Sigma S_{25} = [6,4 (S_{\text{MgO}}) + 1,36 (S_{\text{C}})] - [35,5 (S_{\text{Mg(г)}}) + 47,32 (S_{\text{CO}})],$$

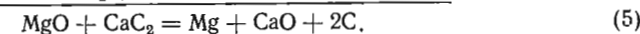
получаем для искомой температуры  $T_x$ , при которой  $P = 1 \text{ мм рт. ст.}$ :

$$T_x = \frac{155440}{4,571 \left( 6,36368 + \frac{75,06}{4,571} \right)} = 1492^\circ\text{K} \quad (1219^\circ\text{C}).$$

Уаттс [328] нашел, что некоторые карбиды более энергично восстанавливают  $\text{MgO}$ , чем собственно углерод. Наиболее активными оказались карбиды железа, никеля и хрома, карбиды же кальция и стронция менее активны. Тем не менее большинство авторов изучало восстановление  $\text{MgO}$  карбидом кальция  $\text{CaC}_2$  по реакции



Для выяснения термодинамики этой реакции Макулинский и Рубинштейн [332] представили ее как сумму следующим образом:



Для вычисления  $\lg P_{\text{Mg}}$  в реакции (5) указанные авторы воспользовались следующими исходными данными. Взяты значения теплоемкостей и энтропии, данные Тредвеллом и Хартнагелем [333]. Изменение теплоемкости  $\text{O}_2$  в интервале  $1400-2400^\circ\text{C}$  представлено Теребези [334]:

$$C_{p\text{O}_2} = 8,757 + 6,94 \cdot 10^{-3} (T - 1400^\circ\text{K}),$$

$$\Delta Z_1 = 185300 - 79,35T - 1,325 \cdot 10^{-4}T^2 + 3,58T \ln T.$$

Для расчета была принята температура  $1400^\circ\text{K}$ , так как выше, в интересующем нас интервале, нет переходов из одной модификации в другую. Убыль термодинамического потенциала реакций (2) и (3) была взята из справочника [335]. Для вычисления же убыли термодинамического потенциала реакции (4), пользуясь методом наименьших квадратов [332], представили экспериментальные данные Брюннера [336] в виде уравнения

$$\lg P_{\text{CO}} = \frac{1760}{T} + 0,036 \lg T - 4,2 \cdot 10^{-3}T + 2,35 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,6.$$

Искомое уравнение давления пара магния в реакции (5) связано с рассмотренными величинами следующей зависимостью:

$$\lg P_{\text{Mg}} = -\lg P_{\text{CO}} + \frac{\Delta Z_{(1)} - \Delta Z_{(2)} - \Delta Z_{(3)}}{4,57T}$$

После подстановки соответствующих величин Макулинский и Рубинштейн [332] пришли к уравнению

$$\lg P_{\text{Mg}} = \frac{32900}{T} + 4,16 \cdot 10^{-3}T - 0,65 \lg T - 2,29 \cdot 10^{-6}T^2 + 19,7.$$

Франк и Уоллен [331] с помощью уравнения Вант-Гоффа получили для средней температуры реакции 1200°С при применении экспериментально определенных значений  $\lg K_p$  для этой реакции  $\Delta H_{(5)}^0 = -36310$  кал/моль. Шнейдер и Хютт [337] для этой же реакции для средней температуры 1250°С вычислили  $Q_p = 38500 \pm 2000$  кал/моль и нашли, что эта величина на-

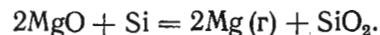
Таблица 240  
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ  
РАВНОВЕСНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО  
ДАВЛЕНИЯ ПАРА МАГНИЯ

| Температура, °С | Парциальное давление<br>мм рт. ст. |       |
|-----------------|------------------------------------|-------|
|                 | [337]                              | [338] |
| 1325            | 30,5                               | —     |
| 1275            | 17,4                               | 5,5   |
| 1200            | 9,4                                | —     |
| 1125            | 4,9                                | 1,0   |

Экстраполяция равновесного парциального давления пара магния приводит к результатам, приведенным в табл. 240.

#### Восстановление MgO кремнием

Пиджон и Кинг [339] изучали восстановление MgO по реакции



Так как в этой реакции давления паров  $\text{SiO}_2$  и Si очень низки, а давление пара магния велико, то легкость восстановления MgO в основном связана с давлением пара магния, не считая имеющей место диффузии между твердыми реагентами.  $P_{\text{Mg}} = 0,190$  мм рт. ст. при 1200°С и 0,380 мм рт. ст. при 1400°С. Полученные Пиджоном и Кингом [339] данные для этой реакции представлены в табл. 241.

Тайц [340] провел сравнительный анализ различных процессов восстановления MgO. Для силикокарбидного процесса восстановления MgO по реакции

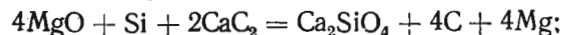


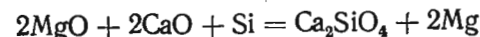
Таблица 241  
КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
MgO КРЕМНИЕМ

| Температура |      | $P_{\text{Mg}}, \text{ ат}$ | $K_p \cdot 10^4$ | $\Delta H, \text{ кал/моль}$ |
|-------------|------|-----------------------------|------------------|------------------------------|
| °С          | °К   |                             |                  |                              |
| 1050        | 1323 | 0,0065                      | 0,433            | 100970                       |
| 1100        | 1373 | 0,0120                      | 1,722            | 100340                       |
| 1150        | 1423 | 0,0250                      | 6,250            | 99670                        |
| 1200        | 1473 | 0,045                       | 20,370           | 98990                        |
| 1250        | 1523 | 0,080                       | 61,915           | 98300                        |

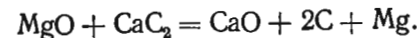
вычисленная из значений изобарных потенциалов участников реакции логарифмическая зависимость равновесного давления пара магния от температуры в пределах 1376—1700°К выражается уравнением

$$\lg P_{\text{Mg}}(\text{мм рт.ст.}) = 7,94 - 10120/T.$$

В табл. 242 для сравнения приведены вычисленные Тайцем [340] значения равновесного давления пара магния для этой реакции, а также для реакции



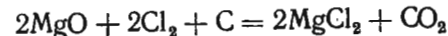
(CaO необходим для сдвига реакции вправо) и реакции



(карбидотермическое получение Mg) по литературным данным [341, 342].

#### Хлорирование MgO в присутствии угля

Берцелиус [343] и Бюсси [344] получили  $\text{MgCl}_2$  пропусканием хлора над смесью MgO и углерода в фарфоровой трубке. Щербаков и Распопина [345] нашли, что реакция

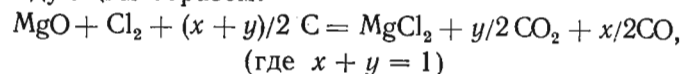


идет в пределах 200—300°С в направлении получения безводного хлористого магния.

Таблица 242  
РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА Mg

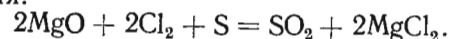
| T, °С | $P_{\text{Mg}}, \text{ мм рт. ст., для процессов}$                         |                                                                            |                                                                                                        |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|       | $2\text{MgO} + \text{Si} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Mg}$ | $\text{MgO} + \text{CaC}_2 \rightarrow \text{CaO} + 2\text{C} + \text{Mg}$ | $4\text{MgO} + \text{Si} + 2\text{CaC}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{C} + 4\text{Mg}$ |
| 1100  | 2,4                                                                        | 5,2                                                                        | 2,9                                                                                                    |
| 1200  | 10,8                                                                       | 14,2                                                                       | 12,0                                                                                                   |
| 1300  | 36,0                                                                       | 33,1                                                                       | 36,6                                                                                                   |
| 1400  | 102,0                                                                      | 71,0                                                                       | 78,0                                                                                                   |

Мукайба и Иширак [346] изобразили эту реакцию в общем виде следующим образом:



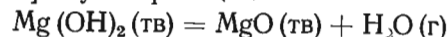
и определили  $\Delta Z^0$  этой реакции, равный  $-42,91$ ,  $-41,12$  и  $-38,48$  ккал/моль при  $850$ ,  $1000$  и  $1300^\circ\text{C}$  соответственно.

Гольдшмидт [347] нашел, что между  $200$  и  $500^\circ\text{C}$  идет следующая реакция:



#### Действие $\text{H}_2\text{O}$ на $\text{MgO}$

Джонсон [348] изучил реакцию



в интервале  $308,1-444,1^\circ\text{K}$ . Полученные им величины давления водяного пара приведены в табл. 243.

Таблица 243  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , мм рт. ст.

| $T, ^\circ\text{C}$ | $P$  | $T, ^\circ\text{C}$ | $P$   | $T, ^\circ\text{C}$ | $P$   | $T, ^\circ\text{C}$ | $P$   |
|---------------------|------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| 35                  | 7,6  | 63                  | 54,6  | 86                  | 149,0 | 122                 | 396,0 |
| 36                  | 9,9  | 66                  | 67,0  | 87                  | 160,0 | 147                 | 526,0 |
| 44                  | 17,4 | 74                  | 92,0  | 94                  | 207,0 | 158                 | 585,0 |
| 50                  | 25,8 | 79                  | 113,0 | 100                 | 234,0 | 171                 | 635,0 |
| 53                  | 31,5 | 80                  | 125,0 | 102                 | 244,0 |                     |       |
| 62                  | 48,6 | 85                  | 131,0 | 118                 | 355,0 |                     |       |

Берг и Рассонская [349] определяли термографическим методом давление диссоциации  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на образцах, полученных разными способами. Их данные представлены в табл. 244.

Таблица 244  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

| № опыта | $t, ^\circ\text{C}$ | $P$ , мм рт. ст. | Способ получения образца                                     | № образца | $t, ^\circ\text{C}$ | $P$ , мм рт. ст. | Способ получения образца                                     |
|---------|---------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|-----------|---------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1       | 304                 | 6                | $\text{MgCl}_2 + \text{KOH}$                                 | 10        | 351                 | 147              | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$<br>(примесь) |
| 2       | 306                 | 7                | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$                            |           |                     |                  |                                                              |
| 3       | 316                 | 13               | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$<br>(примесь) | 11        | 356                 | 200              |                                                              |
| 4       | 322                 | 20               | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$                            | 12        | 359                 | 255              | —                                                            |
| 5       | 324                 | 22               | $\text{MgCl}_2 + \text{KOH}$                                 | 13        | 367                 | 452              | —                                                            |
| 6       | 325                 | 26               | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$                            | 14        | 375                 | 748              | —                                                            |
| 7       | 336                 | 56               | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$                            | 15        | 395                 | 3100             | —                                                            |
| 8       | 340                 | 61               | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$<br>(примесь) | 16        | 400                 | 4400             | —                                                            |
| 9       | 346                 | 107              |                                                              | 17        | 405                 | 6400             | —                                                            |
|         |                     |                  |                                                              | 18        | 413                 | 7800             | —                                                            |
|         |                     |                  |                                                              | 19        | 422                 | 11500            | —                                                            |

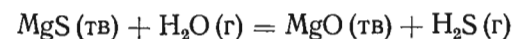
#### Образование полисульфидов $\text{Mg}$



Шпринг [350] наблюдал образование полисульфидов магния из смеси порошкообразной серы и магния при давлении в  $6500$  ат.

#### Окисление $\text{MgS}$ водяным паром

Карлюк и Пиджон [197] изучали реакцию



$$\Delta Z_T^0 = -8070 + 1,03 T (\pm 300 \text{ кал}, 1180 - 1483^\circ\text{K})$$

Водяной пар вносили с током предварительно очищенного водорода. В отходящих газах определяли содержание  $\text{H}_2\text{S}$ .

Уизи, Элиас и Мэй [330] для этой же реакции определили  $\lg K_p$  при  $800$ ,  $1200$  и  $1500^\circ\text{C}$  как  $1,8$ ,  $1,2$  и  $0,9$  соответственно. Данные Дьюинга и Ричардсона [351] для этой реакции в интервале  $1000-1500^\circ\text{C}$  представлены в табл. 245. Эти данные показывают, что для реакции  $\text{MgS} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  изобарный потенциал существенно не изменяется с температурой; среднее значение  $\Delta Z_T^0$  можно принять  $-6000 \pm 250$  ккал/моль. Эти данные заметно отличаются от величин Карлюка и Пиджона [197]. Отсутствие надежных данных по энтропии  $\text{MgS}$  не дает возможности использовать для рассматриваемой реакции расчет по 3-му закону термодинамики. Пока рекомендуем следующее значение для этой реакции:

$$\Delta Z^0 = -6250 \pm 500 \text{ ккал/моль} (1000 - 1500^\circ\text{C}).$$

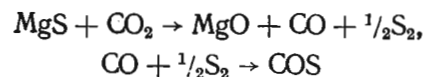
Таблица 245  
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ  $\text{MgS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{MgO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

| $T, ^\circ\text{C}$ | $P_{\text{H}_2\text{O}}$<br>ат | $P_{\text{H}_2\text{S}}$<br>ат | $\Delta Z_T^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{C}$ | $P_{\text{H}_2\text{O}}$<br>ат | $P_{\text{H}_2\text{S}}$<br>ат | $\Delta Z_T^0$<br>кал/моль |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 994                 | 0,02300                        | 0,0330                         | -6050                      | 1197                | 0,02289                        | 0,0224                         | -5910                      |
| 995                 | 0,02266                        | 0,0289                         | -6010                      | 1402                | 0,02300                        | 0,0190                         | -6150                      |
| 1017                | 0,02242                        | 0,0230                         | -5760                      | 1495                | 0,02289                        | 0,0168                         | -6170                      |

#### Окисление $\text{MgS}$ с помощью $\text{CO}_2$

Кретъен и Нильсон [352] изучали окисление  $\text{MgS}$  с помощью  $\text{CO}_2$  при его давлении от  $50$  до  $100$  мм рт. ст. и  $700^\circ\text{C}$ .

## Реакция



проходит уже при 660°

## Хлорирование MgS

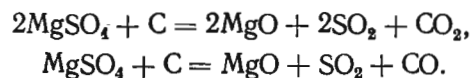
П. Курри [353] получил  $\text{MgCl}_2$  пропусканием газообразного хлора над  $\text{MgS}$ .

Восстановление  $\text{MgSO}_4$  углеродом

Гей-Люссак [354] нашел, что при нагревании смеси  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{C}$  получается смесь газов из одного объема  $\text{CO}_2$  и двух объемов  $\text{SO}_2$  и выделяется частично свободная сера, сернистого же магния при этом не получается.

Бертье [355] при температуре белого каления получил следы  $\text{MgS}$ .

Ризенфельд [356] считает, что восстановление  $\text{MgSO}_4$  углеродом протекает по следующим уравнениям:

Восстановление  $\text{MgSO}_4$  окисью углерода

По старым данным Штаммера [354],  $\text{MgSO}_4$  не реагирует с  $\text{CO}$  при температуре красного каления. По исследованиям Рейхеля, наоборот, реакция имеет место и образуются  $\text{MgO}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{CO}_2$ . По более новым данным, реакция между  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{CO}$  имеет место; при этом состав конечных продуктов зависит от условий ведения процесса. Так, например, Будуар [358] в результате реакции получил  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Завадский с сотр. [359] среди других продуктов получили свободную серу.

Взаимодействие  $\text{MgSO}_4$  с  $\text{SiO}_2$ 

По данным Маршала [360], очень тонкая смесь порошков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgSO}_4$  реагирует выше 680°С с образованием  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , достигая равновесия при следующих общих давлениях:

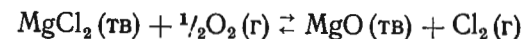
|                                      |     |     |      |      |      |      |      |       |      |
|--------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$                  | 700 | 800 | 902  | 960  | 990  | 1000 | 1010 | 1020  | 1030 |
| $P_{\text{общ}}, \text{ см рт. ст.}$ | 0,6 | 4,4 | 15,7 | 32,7 | 54,8 | 61,5 | 67,0 | 115,5 | 120  |

Как видно, давление разложения достигает 1 ат при 1012°С.

Окисление  $\text{MgCl}_2$  кислородом

Тулъц [361] при нагревании  $\text{MgCl}_2$  в атмосфере кислорода наблюдал образование  $\text{MgO}$ .

Из стандартных теплот образования  $\text{MgO}$  и  $\text{MgCl}_2$  следует, что реакция



протекает слева направо эндотермически. Мольденгауэр [362] и Лашенко [269] нашли для этой реакции тепловой эффект — 7700 и 7310 кал/моль соответственно.

Мольденгауэр [362] определил константу равновесия этой реакции статическим методом:  $K_c = C_{\text{Cl}_2} / C_{\text{O}_2}^{1/2}$  ( $C_{\text{Cl}_2}$  и  $C_{\text{O}_2}$  в объемных процентах).

|                     |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 550  | 650  | 700  |
| $K_c$               | 17,4 | 25,3 | 29,5 |

а также средние значения:

$$K_p = P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

При 621 и 665°С  $K_p$  равно 2,18 и 2,59 соответственно. Определенная динамическим методом  $K_p = 3,18$  при 665°С.

Статическим методом Хиршкинд [363] получил как при воздействии  $\text{Cl}_2$  на  $\text{MgO}$ , так и  $\text{O}_2$  на  $\text{MgCl}_2$  или одновременным воздействием  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$  на равномолекулярную смесь  $\text{MgO}$  и  $\text{MgCl}_2$  следующие средние значения константы равновесия:

|                     |             |             |        |     |
|---------------------|-------------|-------------|--------|-----|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 621         | 665         | 700    | 764 |
| $K_p$               | 2,53 (2,29) | 2,97 (2,65) | (2,95) | 3,4 |

В скобках указаны значения  $K_p$ , пересчитанные из данных Мольденгауэра по  $K_c$ .

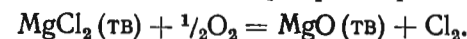
Значения  $K_p$ , определенные Сано [364] динамическим методом, следующие:

|                     |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 592  | 632  | 652  | 670  |
| $K_p$               | 1,99 | 2,32 | 2,50 | 2,73 |

и

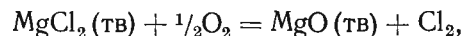
$$\lg K_p = -\frac{1413}{T} + 1,93.$$

Данные Тредвелла и Аммана [365] для реакции



|                     |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 547  | 647  | 650  | 650  | 654  | 673  | 681  |
| $K_p$               | 1,73 | 3,14 | 2,88 | 2,70 | 3,26 | 3,20 | 4,80 |

Данные всех авторов удовлетворительно согласуются и охватываются уравнением, составленным Фихте [185]:



$$\Delta H_T^0 = 10840 - 3,89T + 0,11 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,90 \cdot 10^5T^{-1},$$

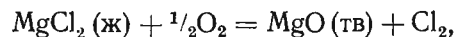
$$\Delta Z_T^0 = 10840 + 8,98T \lg T - 0,11 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,45 \cdot 10^5T^{-1} - 40,37T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 5270 \text{ кал/моль}.$$

Тредвелл и Амман [365] для своих данных дают уравнение

$$\lg K_p = -\frac{1396}{T} + 1,89.$$

Из измерений  $K_p$  и молярных теплоемкостей участников реакции при постоянном давлении Сано [364] составил уравнение изобарного потенциала реакции с жидким  $\text{MgCl}_2$ :



$$\Delta Z_T^0 = 9660 + 3,78T \ln T - 0,0325T^2 - 37,87T,$$

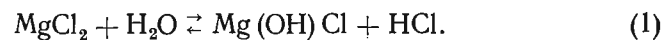
$$\Delta Z_{298}^0 = 4765 \text{ кал/моль}.$$

Это уравнение плохо согласуется с результатами расчета изобарного потенциала образования  $\text{MgCl}_2(\text{ж})$  из данных для э. д. с. Лоренца и Вельде, Тредвелла, Аммана и Цуррера и др. (см. стр. 189—192).

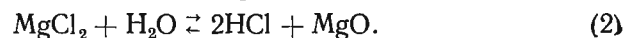
#### Окисление $\text{MgCl}_2$ водяным паром

Першке и Чуфаров [366] получили  $\text{HCl}$  и  $\text{MgO}$  при воздействии  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{MgCl}_2$ . По данным патентной литературы [367],  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  сначала обезвоживаются в вакууме при температуре не выше  $170^\circ\text{C}$ , затем обрабатывается перегретым паром при  $450^\circ\text{C}$  для получения  $\text{MgO}$  и  $\text{HCl}$ .

Мольденгауэр [368] изучал реакцию окисления  $\text{MgCl}_2$  водяным паром и нашел, что содержание  $\text{HCl}$  максимально в интервале  $300\text{—}350^\circ\text{C}$ . В интервале  $350\text{—}505^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  по реакции



Между  $500$  и  $510^\circ\text{C}$   $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  разлагается. При более высоких температурах устанавливается равновесие:



Кривая между  $200$  и  $350^\circ\text{C}$  ненадежна вследствие продолжительности времени достижения равновесия. Константа равновесия реакция (1)  $K_p = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$  при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  равна  $1,64$  и  $1,01$  соответственно.

Константа равновесия реакции (2)  $K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  при  $530$ ,  $600$  и  $700^\circ\text{C}$  равна соответственно  $0,786$ ;  $2,24$  и  $8,40$ .

Сано [126] изучал равновесие реакции (2) статическим методом при  $525\text{—}621^\circ\text{C}$ :

|                     |       |       |      |      |      |
|---------------------|-------|-------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 523   | 533   | 569  | 592  | 621  |
| $K_p$               | 0,805 | 0,895 | 1,48 | 2,03 | 2,76 |

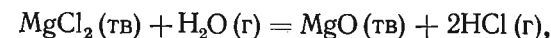
и предложил для нее уравнения:

$$\Delta H_T^0 = 21235 - 3,57T + 0,0325T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = 21235 + 3,57T \ln T - 0,0325T^2 - 49,846T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 11713 \text{ кал/моль}.$$

Результаты Мольденгауэра и Сано хорошо охватываются уравнением, которое составил Фихте [185]:



$$\Delta H_T^0 = 23660 - 1,64T - 0,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,04 \cdot 10^5T^{-1},$$

$$\Delta Z_T^0 = 23660 + 3,78T \lg T + 0,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^5T^{-1} - 40,47T.$$

Следует предпочесть уравнение Фихте.

## Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ  
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ§ 22. НИКЕЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ( $M = 58,71$ )

Кристаллическая структура, плотность,  
температура плавления, поверхностное натяжение

Кристаллическая структура никеля. В последних работах [1, 2] указывается, что никель имеет одну аллотропическую форму — кубическую, гранецентрированную с параметром  $a = 3,5168 \text{ \AA}$ , устойчивую до температуры плавления [2]. В более ранних работах [3] указывается на наличие у никеля двух аллотропических форм:  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ni.

Наиболее хорошо изучен  $\beta$ -Ni, имеющий кубическую гранецентрированную ячейку  $Sc_k$ ; пространственная группа  $oh^5$ .  $\alpha$ -Ni [3] имеет гексагональную решетку  $H$ ; пространственная группа  $D_{6h}$ .

Плотность. Для большинства разновидностей технического никеля плотность лежит в пределах  $8,7\text{--}8,84 \text{ г/см}^3$ .

Для никеля чистотой 99,99% в литом состоянии плотность равна  $8,907 \text{ г/см}^3$ , а в деформированном  $8,901 \text{ г/см}^3$  [4]. Полученный в высокочастотной вакуумной печи никель чистотой 99,92% при  $20^\circ\text{C}$  имел плотность  $8,926 \text{ г/см}^3$  [5]. Плотность жидкого никеля определялась в работе [6]. Для опытов применялся никель с общим содержанием примесей 0,15%. Температурная зависимость удельного объема жидкого никеля:

$$V_{Ni} = 0,1290 + 18,4 \cdot 10^{-6} (T_{пл} - 1727^\circ\text{K}).$$

Значение плотности жидкого никеля при  $1500^\circ\text{C}$ , рекомендуемое в работе [7],  $7,764 \text{ г/см}^3$ .

Термическое расширение никеля. Коэффициент линейного расширения тем больше, чем выше чистота металла.

Для никеля чистотой 99,1% при повышенных температурах коэффициент линейного расширения приведен в табл. 246 и 247 [9, 10].

Таблица 246

КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ  
НИКЕЛЯ

| Температура<br>$^\circ\text{C}$ | Средний коэффициент<br>$\alpha \cdot 10^6$ | Температура<br>$^\circ\text{C}$ | Средний коэффициент<br>$\alpha \cdot 10^6$ |
|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| 25—100                          | 13,3                                       | 300—350                         | 17,2                                       |
| 25—300                          | 14,4                                       | 350—400                         | 16,4                                       |
| 25—600                          | 15,5                                       | 400—500                         | 15,9                                       |
| 25—900                          | 16,3                                       | 500—600                         | 16,9                                       |
| 100—200                         | 14,4                                       | 600—700                         | 17,1                                       |
| 200—300                         | 15,4                                       | 700—800                         | 17,7                                       |
|                                 |                                            | 800—900                         | 18,6                                       |

Таблица 247

КОЭФФИЦИЕНТ  
ЛИНЕЙНОГО  
РАСШИРЕНИЯ НИКЕЛЯ  
ЧИСТОТЫ 99,98% [4]

| Температура<br>$^\circ\text{C}$ | Коэффициент линейного расширения<br>$\alpha \cdot 10^6$ |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0                               | 13,5                                                    |
| 300                             | 16,6                                                    |
| 370                             | 26,0                                                    |
| 390                             | 15,0                                                    |
| 400                             | 17,6                                                    |
| 600                             | 17,8                                                    |

Никель чистотой 99,8% при низких температурах ( $-195^\circ\text{C}$  до  $0^\circ$ ) не обнаружил каких-либо аномалий в изменении линейных размеров с температурой [11].

Температура плавления никеля. Большинство авторов определяет температуру плавления никеля равной  $1452^\circ\text{C}$  [11—19]. В ряде исследований температура плавления никеля высокой чистоты установлена равной  $1454$  [4] и  $1455^\circ\text{C}$  [20, 35].

Температура превращения никеля. В никеле при повышенных температурах наблюдается магнитное превращение — никель из магнитного переходит в немагнитную форму. Значения температур, при которых наблюдается этот переход, по определениям различных авторов сведены в табл. 248.

Таблица 248

ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ НИКЕЛЯ  $Ni_{\text{магнитный}} \rightleftharpoons Ni_{\text{немагнитный}}$ 

| Температура      |                  | Метод                      | Год  | Автор    | Литературный источник |
|------------------|------------------|----------------------------|------|----------|-----------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                            |      |          |                       |
| 300              | 573              | Непосредственно            | 1939 | Ле Клерк | [21]                  |
| 324              | 597              | Электронной бомбардировкой | 1927 | Клинхарт | [59]                  |
| 340              | 613              | По методу Робертс Аустина  | 1909 | Жуков    | [22]                  |
| 352              | 625              | По кривым охлаждения       | 1913 | Вернер   | [23]                  |
| 353              | 626              | Магнитометрически          | 1910 | Хонда    | [24]                  |
| 353              | 626              | —                          | 1929 | Лапп     | [55]                  |

Продолжение табл. 248

| Температура |       | Метод                                                                        | Год  | Автор              | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------|-----------------------|
| °C          | °K    |                                                                              |      |                    |                       |
| 353         | 626   | —                                                                            | 1949 | Келли              | [25]                  |
| 353         | 626   | —                                                                            | 1934 | Аренс              | [127]                 |
| 354         | 627   | —                                                                            | 1934 | Грев               | [126]                 |
| 354         | 627   | —                                                                            | 1936 | Мозер              | [128]                 |
| 355         | 628   | По э. д. с.                                                                  | 1913 | Вернер             | [23]                  |
| 357         | 630   | Магнитокалориметрически                                                      |      | Вайс, Пьер, Форрер | [27]                  |
| 357         | 630   | —                                                                            | 1956 | Стэлл и Синке      | [28]                  |
| 357         | 630,2 | Магнитометрически                                                            | 1958 | Валентинер         | [119]                 |
| 357         | 630,4 | —                                                                            | 1955 | Краус, Варнке      | [120]                 |
| 358         | 631   | —                                                                            | 1938 | Сикис, Вилькинсон  | [129]                 |
| 358         | 631   | Изменение коэффициента электропроводности от температуры (для пленок никеля) | 1958 | Коломбани, Гуро    | [29]                  |
| 360         | 633   | —                                                                            | 1952 | Брода              | [20]                  |
| 360,8       | 634   | По методу Робертс — мустина                                                  | 1910 | Байков             | [30]                  |

Поверхностное натяжение и вязкость никеля. Поверхностное натяжение никеля определялось методом максимального давления в газовом пузырьке в среде гелия и водорода [31]. Установлено, что поверхностное натяжение  $\sigma$  никеля при 1550°С равно 1735 дин/см:

$$\sigma = 1760 - 0,38(t - 1500).$$

Установлено, что кислород сильно снижает поверхностное натяжение никеля от 1720 эрг/см<sup>2</sup> при 0,07% (атомн.) до примерно 850 эрг/см<sup>2</sup> при 0,5% (атомн.) кислорода.

#### Давление насыщенного пара никеля и температура кипения

Давление насыщенного пара металлического никеля измеряли ряд исследователей, однако данные, полученные Руффом и Бирманном [8], Лэнгмюром [36], Векшинским и Проновым [40], а также Джонстоном и Маршаллом [37], не могут считаться удовлетворительными по ряду причин, связанных с качеством эксперимента.

Последние данные, полученные Ан. Н. Несмеяновым и Дё Дык Маном [38, 39], являются более надежными и приводятся в табл. 249 и 250.

Таблица 249  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  
ТВЕРДОГО НИКЕЛЯ [38]

| Температура<br>°C | Давление $\times 10^{-5}$<br>мм рт. ст. | Температура<br>°C | Давление $\times 10^{-5}$<br>мм рт. ст. |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| 1130              | 6,353                                   | 1123              | 52,13                                   |
| 1210              | 26,40                                   | 1202              | 227,1                                   |
| 1264              | 84,45                                   | 1251              | 372,2                                   |
| 1139              | 29,28                                   | 1120              | 260,2                                   |
| 1205              | 90,58                                   | 1204              | 1157                                    |
| 1266              | 409,1                                   | 1252              | 2275                                    |

Таблица 250  
ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТВЕРДОГО  
НИКЕЛЯ [39]

| Температура<br>°C | Давление $\times 10^{-3}$<br>мм рт. ст. | Температура<br>°C | Давление $\times 10^{-3}$<br>мм рт. ст. |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| 1047              | 1,64                                    | 1170              | 23,3                                    |
| 1092              | 3,68                                    | 1205              | 46,9                                    |
| 1098              | 3,54                                    | 1210              | 46,2                                    |
| 1128              | 9,80                                    | 1252              | 117                                     |
| 1138              | 10,6                                    | 1277              | 173                                     |
| 1166              | 20,4                                    |                   |                                         |

Из указанных экспериментальных значений давления насыщенного пара было получено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 11,396 - \frac{18881}{T}.$$

Несмеянов [34] приводит уравнения давления пара твердого и жидкого никеля

$$\lg P_{\text{Ni(тв)}} (\text{мм рт. ст.}) = -10,94190 - \frac{16193,89}{T} -$$

$$-0,00176813T + 7,29936 \lg T,$$

$$\lg P_{\text{Ni(ж)}} (\text{мм рт. ст.}) = 30,68264 - \frac{19678,72}{T} +$$

$$+ 0,00038500T - 6,08393 \lg T.$$

Полученные по этим уравнениям значения давления пара никеля при 800—2400°К приведены в табл. 251.

Давления пара никеля, по Стеллу [41], приведены в табл. 252.

Рядом авторов выведены различные уравнения зависимости давления паров никеля от температуры:

$$\lg P_{\text{Ni}} = -\frac{18000}{T} + 8,26 \text{ мм рт. ст.} [42],$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{21030}{T} + 9,689 [43].$$

Таблица 251

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИКЕЛЯ  
ВЫЧИСЛЕННОЕ ПО УРАВНЕНИЯМ  
НЕСМЕЯНОВА [34]

| Температура, °K | Давление<br>мм рт. ст. | Температура, °K | Давление<br>мм рт. ст. |
|-----------------|------------------------|-----------------|------------------------|
| Твердый         |                        | Жидкий          |                        |
| 900             | $1,07 \cdot 10^{-9}$   | 1800            | 4,39                   |
| 1000            | $9,36 \cdot 10^{-8}$   | 1900            | 12,9                   |
| 1100            | $3,62 \cdot 10^{-6}$   | 2000            | 33,9                   |
| 1200            | $7,58 \cdot 10^{-5}$   | 2100            | 81,1                   |
| 1300            | $1,62 \cdot 10^{-3}$   | 2200            | 178                    |
| 1400            | $8,73 \cdot 10^{-3}$   | 2300            | 364                    |
| 1500            | $5,75 \cdot 10^{-2}$   | 2400            | 697                    |
| 1600            | $3,01 \cdot 10^{-1}$   |                 |                        |
| 1700            | 1,27                   |                 |                        |

Таблица 252

ДАВЛЕНИЕ ПАРА  
ЖИДКОГО НИКЕЛЯ

| Температура, °C | Давление<br>мм рт. ст. |
|-----------------|------------------------|
| 1810            | 1                      |
| 1979            | 5                      |
| 2057            | 10                     |
| 2143            | 20                     |
| 2234            | 40                     |
| 2289            | 60                     |
| 2364            | 100                    |
| 2473            | 200                    |
| 2603            | 400                    |
| 2732            | 760                    |

Температура кипения никеля. В ранних работах Руффа и Бирманна [8] указывается температура кипения металлического никеля при 30 мм рт. ст. 2341°С, Кубашевский и Эванс [44], Стэлл и Синке [28] определили температуру кипения никеля при атмосферном давлении равной 2837°С. По данным Славинского [4] и Брода [20], она составляет 2990 и 3080°С соответственно.

#### Теплоемкость, теплоты плавления, превращения, испарения

Теплоемкость твердого никеля. Значения истинной и средней теплоемкостей никеля по данным различных авторов приведены в табл. 253—257. Кубашевский и Эванс [44] на основании данных, рекомендованных Келли [45] и Кубашевским [46], предлагают следующие уравнения теплоемкостей для твердого никеля в различных интервалах температур:

для  $\alpha$ -Ni

$$C_p = 6,10 - 2,49 \cdot 10^{-3}T + 10,44 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (300 - 615^\circ\text{K});$$

для  $\beta$ -Ni

$$C_p = 5,90 + 2,05T \cdot 10^{-3}, \quad (670 - 1455^\circ\text{K}).$$

Таблица 253

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор             | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |                   |                          |
| -258,15           | —                        | 0,04646                      | Эйкен и Верт      | [52]                     |
| -255,50           | —                        | 0,05577*                     |                   |                          |
| -255,14           | —                        | 0,06260                      |                   |                          |
| -251,09           | —                        | 0,09700                      |                   |                          |
| -250,90           | —                        | 0,09170*                     |                   |                          |
| -248,6            | —                        | 0,1255*                      |                   |                          |
| -248,0            | —                        | 0,1430                       |                   |                          |
| -246,0            | —                        | 0,1659*                      |                   |                          |
| -245,2            | —                        | 0,1929                       |                   |                          |
| -242,45           | —                        | 0,2506*                      |                   |                          |
| -241,9            | —                        | 0,2572                       |                   |                          |
| -240,95           | —                        | 0,2819*                      |                   |                          |
| -238,65           | —                        | 0,3530                       |                   |                          |
| -235,5            | —                        | 0,4637                       |                   |                          |
| -232,27           | —                        | 0,5637                       |                   |                          |
| -226,1            | —                        | 0,8440                       | Родебуш и Михалек | [53]                     |
| -217,8            | —                        | 1,250                        |                   |                          |
| -216,07           | —                        | 1,325                        |                   |                          |
| -205,3            | 0,0319                   | 1,87                         |                   |                          |
| -201,44           | —                        | 2,12                         |                   |                          |
| -201,24           | —                        | 2,135                        |                   |                          |
| -198,47           | —                        | 2,188                        |                   |                          |
| -191,39           | —                        | 2,61                         |                   |                          |
| -191,12           | —                        | 2,60                         |                   |                          |
| -190,9            | —                        | 2,536                        |                   |                          |
| -190,76           | —                        | 2,57                         |                   |                          |
| -188,3            | —                        | 2,638                        |                   |                          |
| -188,2            | —                        | 2,649                        |                   |                          |
| -185,8            | —                        | 2,715                        |                   |                          |
| -180,25           | —                        | 2,953                        |                   |                          |
| -177,9            | 0,0532                   | 3,12                         | Родебуш и Михалек | [53]                     |
| -175              | 0,055                    | 3,228                        |                   |                          |
| -169,2            | —                        | 3,395                        |                   |                          |
| -167,1            | 0,0591                   | 3,47                         | Эйкен и Верт      | [52]                     |
| -158,87           | —                        | 3,722                        |                   |                          |
| -149,24           | —                        | 4,000                        | Родебуш, Михалек  | [53]                     |
| -139,82           | —                        | 4,272                        |                   |                          |
| -133,88           | —                        | 4,402*                       | Эйкен и Верт      | [52]                     |
| -131,49           | —                        | 4,467                        |                   |                          |
| -128,8            | —                        | 4,513                        |                   |                          |
| -123,24           | —                        | 4,646                        |                   |                          |
| -113,29           | —                        | 4,827                        |                   |                          |
| -104,46           | —                        | 4,975                        |                   |                          |
| -101,44           | —                        | 5,005*                       |                   |                          |

\* Данные относятся к закаленному никелю, остальные данные — к отожженному никелю.

Продолжение табл. 253

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор             | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |                   |                          |
| —100              | —                        | 4,79                         | Шюбель            | [56]                     |
| — 97,97           | —                        | 5,053*                       | Эйкен и Верт      | [52]                     |
| — 94,71           | —                        | 5,103                        |                   |                          |
| — 87,63           | —                        | 5,205                        |                   |                          |
| — 84,69           | —                        | 5,232*                       |                   |                          |
| — 78,39           | —                        | 5,330                        |                   |                          |
| — 73              | —                        | 5,29                         | Лапп              | [55]                     |
| — 73              | —                        | 5,51                         | Грев              | [126]                    |
| — 69,9            | 0,0942                   | 5,53                         | Родебуш, Михалек  | [53]                     |
| — 69,15           | —                        | 5,432                        | Эйкен и Верт      | [52]                     |
| — 23              | —                        | 5,87                         | Лапп              | [55]                     |
| — 23              | —                        | 6,02                         | Грев              | [126]                    |
| 0                 | —                        | 6,06                         | Шюбель            | [56]                     |
| 10                | 0,1062                   | 6,222                        | Лапп              | [55]                     |
| 18                | 0,1064                   | 6,24                         | Егер, Диссельхорт | [57]                     |
| 20                | 0,1060                   | 6,22                         | Валентинер        | [119]                    |
| 27                | —                        | 6,25                         | Лапп              | [55]                     |
| 27                | —                        | 6,34                         | Грев              | [126]                    |
| 27                | —                        | 6,26                         | Аренс             | [127]                    |
| 50                | 0,1080                   | 6,34                         | Шюбель            | [56]                     |
| 77                | —                        | 6,51                         | Лапп              | [55]                     |
| 77                | —                        | 6,60                         | Грев              | [126]                    |
| 77                | —                        | 6,52                         | Аренс             | [127]                    |
| 77                | —                        | 6,46                         | Мозер             | [128]                    |
| 100               | 0,1159                   | 6,80                         | Егер, Диссельхорт | [57]                     |
| 100               | 0,1173                   | 6,65                         | Шюбель            | [56]                     |
| 100               | 0,111                    | 6,51                         | Умино             | [58]                     |
| 100               | 0,1113                   | 6,53                         | Валентинер        | [119]                    |
| 116               | 0,114                    | 6,69                         | Лапп              | [55]                     |
| 127               | —                        | 6,75                         |                   |                          |
| 127               | —                        | 6,86                         | Грев              | [126]                    |
| 127               | —                        | 6,84                         | Аренс             | [127]                    |
| 127               | —                        | 6,69                         | Мозер             | [128]                    |
| 127               | —                        | 6,78                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 160               | 0,1177                   | 6,91                         | Валентинер        | [119]                    |
| 177               | —                        | 7,18                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 177               | —                        | 7,05                         | Лапп              | [55]                     |
| 177               | —                        | 7,14                         | Грев              | [126]                    |
| 177               | —                        | 7,14                         | Аренс             | [127]                    |
| 177               | —                        | 7,04                         | Мозер             | [128]                    |
| 177               | —                        | 7,07                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 177               | 0,1198                   | 7,02                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 190               | 0,1208                   | 7,08                         |                   |                          |
| 200               | 0,1220                   | 7,16                         |                   |                          |
| 200               | 0,1237                   | 7,26                         | Шюбель            | [56]                     |
| 200               | 0,116                    | 6,81                         | Умино             | [58]                     |
| 210               | 0,1232                   | 7,24                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 220               | 0,1245                   | 7,31                         |                   |                          |

Продолжение табл. 253

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор             | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |                   |                          |
| 220               | 0,1251                   | 7,36                         | Валентинер        | [119]                    |
| 227               | —                        | 7,55                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 227               | —                        | 7,42                         | Лапп              | [55]                     |
| 227               | —                        | 7,49                         | Грев              | [126]                    |
| 227               | —                        | 7,54                         | Аренс             | [127]                    |
| 227               | —                        | 7,38                         | Мозер             | [128]                    |
| 227               | —                        | 7,38                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 227               | —                        | 7,36                         |                   |                          |
| 230               | 0,1259                   | 7,39                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 240               | 0,1276                   | 7,49                         |                   |                          |
| 250               | 0,1292                   | 7,58                         |                   |                          |
| 260               | 0,1308                   | 7,66                         |                   |                          |
| 270               | 0,1323                   | 7,77                         |                   |                          |
| 277               | —                        | 7,98                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 277               | —                        | 7,88                         | Лапп              | [55]                     |
| 277               | —                        | 7,90                         | Грев              | [126]                    |
| 277               | —                        | 8,00                         | Аренс             | [127]                    |
| 277               | —                        | 7,78                         | Мозер             | [128]                    |
| 277               | —                        | 7,82                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 277               | —                        | 7,83                         |                   |                          |
| 280               | 0,1338                   | 7,85                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 290               | 0,1353                   | 7,95                         |                   |                          |
| 300               | 0,1368                   | 8,02                         |                   |                          |
| 300               | 0,1320                   | 7,75                         | Шюбель            | [56]                     |
| 300               | 0,1358                   | 7,96                         | Валентинер        | [119]                    |
| 300               | 0,122                    | 7,16                         | Умино             | [58]                     |
| 303               | 0,1391                   | 8,16                         | Лапп              | [55]                     |
| 310               | 0,1384                   | 8,13                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 320               | 0,1401                   | 8,21                         |                   |                          |
| 320               | 0,1395                   | 8,18                         | Валентинер        | [119]                    |
| 327               | 0,1490                   | 8,74                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 327               | —                        | 8,45                         | Лапп              | [55]                     |
| 327               | —                        | 8,58                         | Грев              | [126]                    |
| 327               | —                        | 8,74                         | Аренс             | [127]                    |
| 327               | —                        | 8,28                         | Мозер             | [128]                    |
| 327               | —                        | 8,34                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 327               | —                        | 8,30                         |                   |                          |
| 330               | 0,1421                   | 8,35                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 337               | —                        | 8,04                         |                   |                          |
| 337               | —                        | 8,67                         |                   |                          |
| 337               | —                        | 8,79                         | Грев              | [126]                    |
| 337               | —                        | 8,94                         | Аренс             | [127]                    |
| 337               | —                        | 8,43                         | Мозер             | [128]                    |
| 337               | —                        | 8,49                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 337               | —                        | 8,44                         |                   |                          |
| 340               | 0,1448                   | 8,50                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 340               | 0,1443                   | 8,48                         |                   |                          |
| 345               | 0,1467                   | 8,61                         |                   |                          |

Продолжение табл. 253

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор             | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |                   |                          |
| 347               | —                        | 7,72                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 347               | —                        | 8,95                         | Лапп              | [55]                     |
| 347               | —                        | 9,05                         | Грев              | [126]                    |
| 347               | —                        | 9,18                         | Аренс             | [127]                    |
| 347               | —                        | 8,62                         | Мозер             | [128]                    |
| 347               | —                        | 8,69                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 347               | —                        | 8,66                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 349               | —                        | 9,04                         | Лапп              | [55]                     |
| 349               | —                        | 9,12                         | Грев              | [126]                    |
| 349               | —                        | 9,24                         | Аренс             | [127]                    |
| 349               | —                        | 8,66                         | Мозер             | [128]                    |
| 349               | —                        | 8,74                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 349               | —                        | 8,74                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 350               | 0,1483                   | 8,71                         | Валентинер        | [119]                    |
| 350               | 0,1496                   | 8,78                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 351               | —                        | 9,13                         | Лапп              | [55]                     |
| 351               | —                        | 9,18                         | Грев              | [126]                    |
| 351               | —                        | 9,29                         | Аренс             | [127]                    |
| 351               | —                        | 8,70                         | Мозер             | [128]                    |
| 351               | —                        | 8,80                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 352               | 0,1512                   | 8,83                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 353               | 0,1577                   | 8,89                         |                   |                          |
| 353               | —                        | 9,26                         | Лапп              | [55]                     |
| 353               | —                        | 9,25                         | Грев              | [126]                    |
| 353               | —                        | 9,35                         | Аренс             | [127]                    |
| 353               | —                        | 8,87                         | Мозер             | [128]                    |
| 353               | —                        | 8,89                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 353               | —                        | 8,94                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 354               | 0,1534                   | 9,02                         |                   |                          |
| 354,5             | 0,145                    | 8,51                         | Лапп              | [55]                     |
| 355               | —                        | 9,05                         | Грев              | [126]                    |
| 355               | —                        | 8,60                         | Аренс             | [127]                    |
| 355               | —                        | 9,10                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 356               | 0,1567                   | 9,11                         |                   |                          |
| 357               | —                        | 7,80                         | Лапп              | [55]                     |
| 357               | —                        | 8,70                         | Грев              | [126]                    |
| 357               | —                        | 8,46                         | Аренс             | [127]                    |
| 357               | —                        | 8,22                         | Мозер             | [128]                    |
| 357               | —                        | 9,28                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 357               | —                        | 9,38                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 357,2             | 0,1598<br>(макс.)        | 9,39                         |                   |                          |
| 358               | 0,1558                   | 9,05                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 360               | 0,1420                   | 8,34                         |                   |                          |
| 360,5             | 0,1252                   | 7,35                         | Лапп              | [55]                     |
| 362               | 0,1378                   | 8,09                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 362               | —                        | 7,42                         | Лапп              | [55]                     |
| 362               | —                        | 8,25                         | Грев              | [126]                    |
| 362               | —                        | 8,24                         | Аренс             | [127]                    |

Продолжение табл. 253

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор             | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |                   |                          |
| 362               | —                        | 7,93                         | Мозер             | [128]                    |
| 362               | —                        | 8,04                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 362               | —                        | 8,09                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 365               | 0,1347                   | 7,91                         |                   |                          |
| 367               | —                        | 7,43                         | Лапп              | [55]                     |
| 367               | —                        | 7,98                         | Грев              | [126]                    |
| 367               | —                        | 8,13                         | Аренс             | [127]                    |
| 367               | —                        | 7,72                         | Мозер             | [128]                    |
| 367               | —                        | 7,87                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 367               | —                        | 7,82                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 370               | 0,1318                   | 7,74                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 372               | —                        | 7,44                         | Лапп              | [55]                     |
| 372               | —                        | 7,82                         | Грев              | [126]                    |
| 372               | —                        | 8,05                         | Аренс             | [127]                    |
| 372               | —                        | 7,58                         | Мозер             | [128]                    |
| 372               | —                        | 7,70                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 375               | 0,1303                   | 7,65                         |                   |                          |
| 377               | —                        | 7,31                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 377               | —                        | 7,44                         | Лапп              | [55]                     |
| 377               | —                        | 7,70                         | Грев              | [126]                    |
| 377               | —                        | 8,00                         | Аренс             | [127]                    |
| 377               | —                        | 7,48                         | Мозер             | [128]                    |
| 377               | —                        | 7,62                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 377               | —                        | 7,62                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 380               | 0,1291                   | 7,59                         |                   |                          |
| 390               | 0,1275                   | 7,49                         | Умино             | [58]                     |
| 390               | 0,131                    | 7,69                         |                   |                          |
| 400               | 0,1253                   | 7,35                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 400               | 0,1245                   | 7,30                         | Шюбель            | [56]                     |
| 400               | 0,1267                   | 7,44                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 420               | 0,1262                   | 7,42                         |                   |                          |
| 427               | —                        | 7,35                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 427               | —                        | 7,50                         | Лапп              | [55]                     |
| 427               | —                        | 7,60                         | Грев              | [126]                    |
| 427               | —                        | 7,84                         | Аренс             | [127]                    |
| 427               | —                        | 7,32                         | Мозер             | [128]                    |
| 427               | —                        | 7,37                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 427               | —                        | 7,39                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 440               | 0,1258                   | 7,39                         |                   |                          |
| 460               | 0,1256                   | 7,38                         | Лапп              | [55]                     |
| 460               | 0,1288                   | 7,56                         |                   |                          |
| 477               | —                        | 7,42                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 477               | —                        | 7,31                         | Мозер             | [128]                    |
| 477               | —                        | 7,37                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 477               | —                        | 7,37                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 480               | 0,1256                   | 7,38                         |                   |                          |
| 500               | 0,1260                   | 7,40                         |                   |                          |

Продолжение табл. 253

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор             | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |                   |                          |
| 500               | 0,1270                   | 7,45                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 500               | 0,134                    | 7,86                         | Умино             | [58]                     |
| 500               | 0,1255                   | 7,37                         | Шюбель            | [56]                     |
| 527               | —                        | 7,51                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 527               | —                        | 7,33                         | Мозер             | [128]                    |
| 527               | —                        | 7,48                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 527               | —                        | 7,89                         | Перзоз            | [130]                    |
| 527               | —                        | 7,44                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 550               | 0,1267                   | 7,44                         |                   |                          |
| 577               | —                        | 7,68                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 577               | —                        | 7,36                         | Мозер             | [128]                    |
| 577               | —                        | 7,66                         | Сикис, Вилькинсон | [129]                    |
| 577               | —                        | 7,98                         | Перзоз            | [130]                    |
| 577               | —                        | 7,55                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 600               | 0,1294                   | 7,60                         |                   |                          |
| 600               | 0,1260                   | 7,40                         | Шюбель            | [56]                     |
| 600               | 0,1325                   | 7,78                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 600               | 0,123                    | 7,21                         | Умино             | [58]                     |
| 627               | —                        | 7,88                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 627               | —                        | 8,06                         | Перзоз            | [130]                    |
| 627               | —                        | 7,65                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 650               | 0,1311                   | 7,71                         |                   |                          |
| 677               | —                        | 8,06                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 677               | —                        | 8,15                         | Перзоз            | [130]                    |
| 677               | —                        | 7,75                         | Краус, Варнке     | [120]                    |
| 700               | 0,1328                   | 7,80                         |                   |                          |
| 700               | 0,1385                   | 8,13                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 700               | 0,124                    | 7,28                         | Умино             | [58]                     |
| 727               | —                        | 8,17                         | Клинхарт          | [59]                     |
| 727               | —                        | 8,23                         | Перзоз            | [130]                    |
| 727               | —                        | 7,85                         | Краус, Варнке     | [120]                    |

Продолжение табл. 253

| Температура<br>°C | Теплоемкость             |                              | Автор         | Литературный<br>источник |
|-------------------|--------------------------|------------------------------|---------------|--------------------------|
|                   | удельная<br>кал/г · град | атомная<br>кал/г-атом · град |               |                          |
| 750               | 0,1346                   | 7,91                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 800               | 0,1363                   | 8,02                         |               |                          |
| 800               | 0,1413                   | 8,29                         | Клинхарт      | [59]                     |
| 800               | 0,1484                   | 8,71                         | Пионшон       | [60]                     |
| 800               | 0,126                    | 7,39                         | Умино         | [58]                     |
| 827               | —                        | 8,40                         | Перзоз        | [130]                    |
| 827               | —                        | 8,05                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 850               | 0,1380                   | 8,10                         |               |                          |
| 877               | —                        | 8,49                         | Перзоз        | [130]                    |
| 877               | —                        | 8,15                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 900               | 0,1397                   | 8,20                         |               |                          |
| 900               | 0,130                    | 7,63                         | Умино         | [58]                     |
| 927               | —                        | 8,57                         | Перзоз        | [130]                    |
| 927               | —                        | 8,25                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 950               | 0,1415                   | 8,31                         |               |                          |
| 977               | —                        | 8,66                         | Перзоз        | [130]                    |
| 977               | —                        | 8,37                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 1000              | 0,1436                   | 8,44                         |               |                          |
| 1000              | 0,1607                   | 9,43                         | Пионшон       | [60]                     |
| 1000              | 0,132                    | 7,74                         | Умино         | [58]                     |
| 1027              | —                        | 8,50                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 1050              | 0,1460                   | 8,59                         |               |                          |
| 1100              | 0,134                    | 7,86                         | Умино         | [58]                     |
| 1127              | —                        | 8,84                         | Краус, Варнке | [120]                    |
| 1150              | 0,1525                   | 8,96                         |               |                          |
| 1200              | 0,136                    | 7,98                         | Умино         | [58]                     |
| 1300              | 0,139                    | 8,16                         |               |                          |
| 1400              | 0,142                    | 8,33                         |               |                          |
| 1500              | 0,181                    | 10,62                        |               |                          |
| 1550              | 0,181                    | 10,62                        |               |                          |
| 1630              | 0,181                    | 10,62                        |               |                          |

Таблица 254

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ,  
ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [28]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | Теплоемкость<br>$C_p, \text{ кал/г-атом-град}$ |
|---------------------|---------------------|------------------------------------------------|
| 25                  | 298                 | 6,23                                           |
| 27                  | 300                 | 6,24                                           |
| 127                 | 400                 | 6,76                                           |
| 227                 | 500                 | 7,47                                           |
| 327                 | 600                 | 8,37                                           |
| 427                 | 700                 | 7,35                                           |
| 527                 | 800                 | 7,44                                           |
| 627                 | 900                 | 7,62                                           |
| 727                 | 1000                | 7,80                                           |
| 827                 | 1100                | 7,98                                           |
| 927                 | 1200                | 8,16                                           |
| 1027                | 1300                | 8,34                                           |
| 1127                | 1400                | 8,52                                           |
| 1227                | 1500                | 8,70                                           |
| 1327                | 1600                | 8,88                                           |
| 1427                | 1700                | 9,06                                           |

Таблица 255

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ В СОСТОЯНИИ  
ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА, ПО СТЭЛЛУ  
И СИНКЕ [28]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | Теплоемкость<br>$C_p, \text{ кал/г-атом-град}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | Теплоемкость<br>$C_p, \text{ кал/г-атом-град}$ |
|---------------------|---------------------|------------------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------------------|
| 25                  | 298                 | 5,58                                           | 1427                | 1700                | 5,66                                           |
| 27                  | 300                 | 5,58                                           | 1527                | 1800                | 5,62                                           |
| 127                 | 400                 | 5,70                                           | 1627                | 1900                | 5,59                                           |
| 227                 | 500                 | 5,83                                           | 1727                | 2000                | 5,56                                           |
| 327                 | 600                 | 5,91                                           | 1827                | 2100                | 5,53                                           |
| 427                 | 700                 | 5,96                                           | 1927                | 2200                | 5,50                                           |
| 527                 | 800                 | 5,97                                           | 2027                | 2300                | 5,47                                           |
| 627                 | 900                 | 5,96                                           | 2127                | 2400                | 5,45                                           |
| 727                 | 1000                | 5,94                                           | 2227                | 2500                | 5,43                                           |
| 827                 | 1100                | 5,90                                           | 2327                | 2600                | 5,41                                           |
| 927                 | 1200                | 5,86                                           | 2427                | 2700                | 5,40                                           |
| 1127                | 1400                | 5,78                                           | 2527                | 2800                | 5,38                                           |
| 1227                | 1500                | 5,74                                           | 2627                | 2900                | 5,37                                           |
| 1327                | 1600                | 5,70                                           | 2727                | 3000                | 5,36                                           |

Таблица 256

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ

| $T, ^\circ\text{K}$ | Литературный источник |      | $T, ^\circ\text{K}$ | Литературный источник |                 |
|---------------------|-----------------------|------|---------------------|-----------------------|-----------------|
|                     | [49]                  | [51] |                     | [49]                  | [51]            |
| 10                  | 0,01                  | 0,02 | 150                 | 4,64                  | 4,61            |
| 25                  | 0,13                  | 0,14 | 200                 | 5,38                  | 5,37            |
| 50                  | 0,99                  | 0,96 | 298                 | 6,16                  | 6,23            |
| 100                 | 3,24                  | 3,26 | По 3-му<br>закону   | $7,12 \pm 0,05$       | $7,14 \pm 0,02$ |

Ланге [47], используя данные работы Фрика и Вайтбректа [48], рекомендует уравнения:  
для  $\alpha\text{-Ni}$

$$C_p = 3,22 + 8,1 \cdot 10^{-3}T + 0,75 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (\text{от } 273 \text{ до } 630^\circ\text{K});$$

для  $\beta\text{-Ni}$

$$C_p = 7,08 + 1,34 \cdot 10^{-3}T - 3,0 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (\text{от } 630 \text{ до } 1473^\circ\text{K}).$$

Таблица 257

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ

| Пределы температуры, $^\circ\text{C}$ |       | Теплоемкость                    |                                     | Автор       | Литературный источник |
|---------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------|-----------------------|
| от                                    | до    | удельная<br>$\text{кал/г-град}$ | атомная<br>$\text{кал/г-атом-град}$ |             |                       |
| 15                                    | 350   | 0,1186                          | 6,96                                | Тилден      | [62]                  |
| 15                                    | 650   | 0,1186                          | 6,96                                |             |                       |
| 18                                    | 300   | 0,1190                          | 6,98                                |             |                       |
| 18                                    | 300   | 0,1192                          | 6,99                                | Шюбель      | [56]                  |
| 18                                    | 356   | 0,1224                          | 7,18                                |             |                       |
| 18                                    | 380   | 0,1250                          | 7,34                                |             |                       |
| 18                                    | 418   | 0,1255                          | 7,36                                | Эйкен, Верт | [52]                  |
| 18                                    | 419   | 0,1253                          | 7,35                                |             |                       |
| 18                                    | 500   | 0,1253                          | 7,35                                |             |                       |
| 18                                    | 630   | 0,1247                          | 7,32                                |             |                       |
| 18                                    | 631,3 | 0,1254                          | 7,36                                |             |                       |
| 20                                    | 100   | 0,1079                          | 6,33                                |             |                       |
| 20                                    | 200   | 0,1107                          | 6,49                                | Умино       | [58]                  |
| 20                                    | 300   | 0,1134                          | 6,65                                |             |                       |
| 20                                    | 390   | 0,1173                          | 6,88                                |             |                       |
| 20                                    | 500   | 0,1203                          | 7,06                                | Умино       | [58]                  |
| 20                                    | 600   | 0,1216                          | 7,13                                |             |                       |
| 20                                    | 700   | 0,1218                          | 7,15                                |             |                       |
| 20                                    | 800   | 0,1220                          | 7,16                                |             |                       |
| 20                                    | 900   | 0,1228                          | 7,21                                |             |                       |
| 20                                    | 1000  | 0,1243                          | 7,29                                |             |                       |
| 20                                    | 1100  | 0,1251                          | 7,34                                |             |                       |
| 20                                    | 1200  | 0,1265                          | 7,42                                |             |                       |
| 20                                    | 1250  | 0,1275                          | 7,51                                |             |                       |
| 20                                    | 1300  | 0,1289                          | 7,56                                | Умино       | [58]                  |
| 20                                    | 1400  | 0,1289                          | 7,56                                |             |                       |
| 20                                    | 1500  | 0,1783                          | 10,46                               |             |                       |
| 20                                    | 1556  | 0,1783                          | 10,46                               |             |                       |
| 20                                    | 1630  | 0,1783                          | 10,46                               |             |                       |
| 197                                   | 247,7 | 0,1316                          | 7,72                                |             |                       |
| 247,7                                 | 295   | 0,1343                          | 7,88                                |             |                       |
| 295                                   | 318,3 | 0,1457                          | 8,55                                |             |                       |
| 318                                   | 350   | 0,1457                          | 8,55                                |             |                       |
| 350                                   | 361   | 0,1491                          | 8,75                                |             |                       |
| 361                                   | 375,6 | 0,1527                          | 8,96                                |             |                       |
| 375                                   | 400   | 0,1259                          | 7,39                                |             |                       |
| 400                                   | 423   | 0,1297                          | 7,61                                |             |                       |
| 423                                   | 445,4 | 0,1261                          | 7,40                                |             |                       |
| 445,4                                 | 474,8 | 0,1290                          | 7,57                                |             |                       |
| 474,8                                 | 500,2 | 0,1330                          | 7,80                                | Вайс и Бек  | [61]                  |
| 500,2                                 | 548,8 | 0,1315                          | 7,72                                |             |                       |
| 548,8                                 | 599,2 | 0,1326                          | 7,78                                |             |                       |
| 599,3                                 | 648,4 | 0,1344                          | 7,89                                |             |                       |
| 648,4                                 | 705,2 | 0,1391                          | 8,16                                |             |                       |
| 705,2                                 | 751,6 | 0,1526                          | 8,95                                |             |                       |
| 751,6                                 | 799,6 | 0,1445                          | 8,48                                |             |                       |

Келли [25] рекомендует уравнения:  
для  $\alpha$ -Ni

$$C_p = 4,06 + 7,04 \cdot 10^{-3}T, \quad (298 - 633^\circ \text{K}).$$

для  $\beta$ -Ni

$$C_p = 6,00 + 1,80 \cdot 10^{-3}T, \quad (633 - 1725^\circ \text{K});$$

Брицке и Капустинский [49] приводят следующие уравнения  
для расчета теплоемкостей твердого никеля:  
для  $\alpha$ -Ni

$$C_p = 4,26 + 6,40 \cdot 10^{-3}T, \quad (273 - 626^\circ \text{K});$$

для  $\beta$ -Ni

$$C_p = 6,99 + 0,905 \cdot 10^{-3}T, \quad (626 - 1725^\circ \text{K}).$$

По Славинскому [4], средняя удельная теплоемкость никеля при температуре выше точки Кюри определяется по уравнению  $C_p = 0,119 + 29,2 \cdot 10^{-6}T \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ .

Теплоемкость жидкого никеля. На основании значений энтальпии, измеренной Уайтом [50], Ланге [47], Брицке и Капустинский [49] приводят значения теплоемкости для жидкого никеля  $C_p = 8,55 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$  (1725—1903°K); Кубашевский и Эванс [44] и Стэлл и Синке [28] рекомендуют  $C_p = 9,2 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$  (1728—3000°K).

Теплоемкость газообразного никеля. Для газообразного никеля Келли [51] при 298°K приводит значение  $C_p = 5,58 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ .

Значения теплоемкости никеля, по Брицке и Капустинскому [49] и Келли и Кингу [51], представлены в табл. 256.

В табл. 258 приведены значения теплот плавления никеля по данным различных исследователей.

Величину  $L_{пл} = 4210 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$  авторы настоящего справочника считают возможным рекомендовать для металлургических расчетов.

Преобразование никеля из магнитного в немагнитный сопровождается тепловым эффектом, значения которого определены различными исследователями и сведены в табл. 259.

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах величину  $L_{превр} = 120 \pm 20 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$ .

Теплота испарения никеля. Кубашевский и Эванс [44], Келли [75], Стэлл и Синке [28], Брицке, Капустин-

Таблица 258

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

| Теплота плавления | Автоматическая, кал/г-атом | Удельная, кал/г | Год                  | Автор    | Литературный источник |
|-------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|----------|-----------------------|
|                   |                            |                 |                      |          |                       |
| 3990              | 68                         | 1912            | Грюнайзен            | [63]     |                       |
| 3290              | 58,1                       | 1928            | Вюст                 | [64]     |                       |
| 4300              | 73                         | 1920            | Уайт                 | [65, 50] |                       |
| 4340              | —                          | 1927            | Джонс, Лангю, Маккей | [66]     |                       |
| —                 | 73                         | 1952            | Славинский           | [4]      |                       |
| 3990              | 68                         | 1906            | Ричардс              | [67]     |                       |
| 3292,5            | 56,1                       | 1927            | Мерика               | [68]     |                       |
| 4070              | 70,40                      | 1927            | Умино                | [69]     |                       |
| 4210              | —                          | 1949            | Келли                | [25]     |                       |
| 4210              | —                          | 1953            | Брюер                | [70]     |                       |
| 4210              | —                          | 1956            | Стэлл и Синке        | [28]     |                       |
| 4220              | —                          | 1950            | Кубашевский          | [46]     |                       |
| 4200              | —                          | 1949            | Брицке, Капустинский | [49]     |                       |

Таблица 259

ТЕПЛОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ НИКЕЛЯ  
(магнитный → немагнитный)

| Теплота превращения | Автоматическая, кал/г-атом | Удельная, кал/г | Автор                      | Литературный источник |
|---------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|
|                     |                            |                 |                            |                       |
| 0,013               | —                          | 170             | Вернер                     | [23]                  |
| —                   | 170                        | —               | Вейс, Пиккар, Карар        | [73]                  |
| 2,0                 | 120                        | —               | Лашенко                    | [72]                  |
| —                   | 80                         | —               | Вюст, Мейтен, Дюрер        | [64]                  |
| 2,01                | 120                        | —               | Умино                      | [69]                  |
| —                   | 140 ± 20                   | —               | Кубашевский                | [71]                  |
| —                   | 92                         | —               | Россини и др.              | [74]                  |
| —                   | 140 ± 20                   | —               | Брицке, Капустинский и др. | [49]                  |

ский [49] вычислили теплоты испарения на основании данных Джонстона и Маршала [76, 77] по давлению насыщенного пара металлического никеля.

Кубашевский и Эванс, Келли и Брицке, Капустинский предлагают  $L_{исп} = 89400 \pm 500 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$  при 2910°K; Стэлл и Синке рекомендуют величину  $L_{исп} = 88870 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$  при 3110°K; Келли [75] для температуры 3005°K рекомендует величину теплоты испарения  $L_{исп} = 87286 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$  при 3005°K.

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в металлургических расчетах

$$L_{исп} = 89400 \pm 500 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \quad (\text{при } 2910^\circ \text{K}).$$

Значения теплоты возгонки никеля по различным литературным данным приведены в табл. 260.

Авторы данного справочника рекомендуют величину теплоты возгонки  $L_{возг} = 98500 \pm 400 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$ .

Таблица 260  
ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ НИКЕЛЯ

| Температура, °К | Теплота возгонки кал/г-атом | Автор                 | Литературный источник |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3005            | 89400                       | Джонс, Лангню, Маккей | [66]                  |
|                 | 88200                       | Миллар                | [78]                  |
|                 | 85000                       | Брицке, Карустинский  | [49]                  |
|                 | 101260                      | Джонстон, Маршал      | [77]                  |
| 298             | 98278 для α-Ni              | Келли                 | [75]                  |
| 298             | 98248 для β-Ni              | Келли                 | [75]                  |
| 298             | 101260                      | Стэлл и Синке         | [28]                  |
| 631             | 98500±400                   | Кубашевский и Эванс   | [44]                  |

## Энтальпия, энтропия, функция Ф"

Энтальпия твердого никеля. Значения энтальпии твердого никеля по литературным данным приведены в табл. 261.

Таблица 261  
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО НИКЕЛЯ

| T, °К      | $H_T - H_{298}^0$ , кал/г-атом | Автор         | Литературный источник | T, °К      | $H_T - H_{298}^0$ , кал/г-атом | Автор         | Литературный источник |
|------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|
| 298        | 0                              | Стэлл и Синке | [28]                  | 800        | 3690                           | Келли         | [25]                  |
| 300        | 12                             |               |                       | 900        | 4445                           |               |                       |
| 400        | 662                            | Келли         | [25]                  | 1000       | 5210                           |               |                       |
| 400        | 665                            |               |                       | 1100       | 5985                           |               |                       |
| 500        | 1373                           | Стэлл и Синке | [28]                  | 1200       | 6780                           |               |                       |
| 500        | 1380                           | Келли         | [25]                  | 1300       | 7600                           |               |                       |
| 600        | 2165                           | Стэлл и Синке | [28]                  | 1400       | 8450                           |               |                       |
| 600        | 2180                           | Келли         | [25]                  | 1500       | 9320                           | Стэлл и Синке | [28]                  |
| 633 (α-Ni) | 2460                           |               |                       | 1600       | 10210                          |               |                       |
| 633 (β-Ni) | 2460                           | Стэлл и Синке | [28]                  | 1700       | 11110                          |               |                       |
| 700        | 2940                           |               |                       | 172 [β-Ni] | 11330                          |               |                       |

Стэлл и Синке [28] на основании работы Бюсси и Джиока [79] приводят для β-Ni  $H_{298}^0 - H_0^0 = 1144$  кал/г-атом.

Для α-Ni в твердом состоянии Келли [25] рекомендует уравнение

$$H_T - H_{298} = 4,06T + 3,52 \cdot 10^{-3}T^2 - 1523, (298 - 633^\circ \text{K});$$

для β-Ni

$$H_T - H_{298} = 6,00T + 0,90 \cdot 10^{-3}T^2 - 1701, (633 - 1725^\circ \text{K}).$$

Энтальпия жидкого никеля. Келли [25] для энтальпии жидкого никеля приводит уравнение

$$H_T - H_{298} = 9,20T - 330, (1725 - 1900^\circ \text{K}).$$

Ниже приведены значения энтальпии жидкого никеля, по Келли [25]:

|                                |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| T, °К                          | 1725  | 1800  | 1900  |
| $H_T - H_{298}^0$ , кал/г-атом | 15540 | 16230 | 17150 |

Энтальпия жидкого и газообразного никеля, по Стэллу и Синке, [28] приведена в табл. 262 и 263.

Таблица 262  
ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО НИКЕЛЯ [28]

| Температура °К | $H_T - H_{298}^0$ , кал/г-атом | Температура °К | $H_T - H_{298}^0$ , кал/г-атом |
|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
| 1800           | 16230                          | 2500           | 22670                          |
| 1900           | 17150                          | 2600           | 23590                          |
| 2000           | 18070                          | 2700           | 24510                          |
| 2100           | 18990                          | 2800           | 25430                          |
| 2200           | 19910                          | 2900           | 26350                          |
| 2300           | 20830                          | 3000           | 27270                          |
| 2400           | 21750                          |                |                                |

Таблица 263

ЭНТАЛЬПИЯ НИКЕЛЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА  
 $H_{298} - H_0 = 1631$  кал/г-атом [28]

| Температура<br>°К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/г-атом | Температура<br>°К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/г-атом | Температура<br>°К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/г-атом |
|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 298               | 0                               | 1200              | 5301                            | 2200              | 10968                           |
| 300               | 10                              | 1300              | 5885                            | 2300              | 11517                           |
| 400               | 574                             | 1400              | 6465                            | 2400              | 12063                           |
| 500               | 1151                            | 1500              | 7041                            | 2500              | 12607                           |
| 600               | 1738                            | 1600              | 7613                            | 2600              | 13149                           |
| 700               | 2332                            | 1700              | 8181                            | 2700              | 13690                           |
| 800               | 2929                            | 1800              | 8745                            | 2800              | 14229                           |
| 900               | 3525                            | 1900              | 9306                            | 2900              | 11767                           |
| 1000              | 4120                            | 2000              | 9863                            | 3000              | 15303                           |
| 1100              | 4712                            | 2100              | 10417                           |                   |                                 |

Энтропия никеля. Эйкен и Верт [52] вычислили энтропию Ni(тв) и нашли, что  $S_2^0 = 7,12 \pm 0,1$  кал/моль·град. Келли [25, 51], Стэлл и Синке [28] на основании данных Бюсси и Джиока приводят величину  $S_{298}^0 = 7,14 \pm 0,02$  кал/моль·град.

Энтропия твердого никеля, по различным литературным данным, приведена в табл. 264.

Таблица 264

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО НИКЕЛЯ, кал/моль·град

| Температура<br>°К | $S_T^0 - S_{298}^0$ | Автор         | Литературный источник | Температура<br>°К | $S_T^0 - S_{298}^0$ | Автор                | Литературный источник |
|-------------------|---------------------|---------------|-----------------------|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| 298               | 0                   | Стэлл и Синке | [28]                  | 700               | 6,14                | Келли, Стэлл и Синке | [25, 28]              |
| 300               | 0,04                |               |                       | 800               | 7,14                |                      |                       |
| 400               | 1,91                | Келли         | [25]                  | 900               | 8,03                |                      |                       |
| 400               | 1,91                | Стэлл и Синке | [28]                  | 1000              | 8,84                |                      |                       |
| 500               | 3,51                | Келли         | [25]                  | 1100              | 9,58                |                      |                       |
| 500               | 3,50                | Стэлл и Синке | [28]                  | 1200              | 10,27               |                      |                       |
| 600               | 4,96                | Келли         | [25]                  | 1300              | 10,93               |                      |                       |
| 600               | 4,94                | Стэлл и Синке | [28]                  | 1400              | 11,56               |                      |                       |
| 633 (α-Ni)        | 5,42                | Келли         | [25]                  | 1500              | 12,16               |                      |                       |
| 633 (β-Ni)        | 5,40                |               |                       | 1600              | 12,73               |                      |                       |
|                   |                     |               |                       | 1700              | 13,28               |                      |                       |
|                   |                     |               |                       | 1725              | 14,40               | Келли                | [25]                  |

Ниже приводятся значения энтропии жидкого никеля, по Келли [25]:

|                                   |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{К}$               | 1725  | 1800  | 1900  |
| $S_T - S_{298}^0$ , кал/моль·град | 15,84 | 16,23 | 16,73 |

Энтропия жидкого и газообразного никеля, по Стэллу и Синке, приведена в табл. 265 и 266.

Таблица 265

ЭНТРОПИЯ ЖИДКОГО  
НИКЕЛЯ [28].  
кал/град·г-атом

| $T, ^\circ\text{К}$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ\text{К}$ | $S_T^0$ |
|---------------------|---------|---------------------|---------|
| 1800                | 23,37   | 2500                | 26,39   |
| 1900                | 23,87   | 2600                | 26,76   |
| 2000                | 24,34   | 2700                | 27,10   |
| 2100                | 24,79   | 2800                | 27,44   |
| 2200                | 25,22   | 2900                | 27,76   |
| 2300                | 25,63   | 3000                | 28,07   |
| 2400                | 26,02   |                     |         |

Таблица 266

ЭНТРОПИЯ НИКЕЛЯ В СОСТОЯНИИ  
ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [28].  
кал/град·г-атом

| $T, ^\circ\text{К}$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ\text{К}$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ\text{К}$ | $S_T^0$ | $T, ^\circ\text{К}$ | $S_T^0$ |
|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| 298                 | 43,52   | 900                 | 49,95   | 1600                | 53,31   | 2400                | 55,57   |
| 300                 | 43,55   | 1000                | 50,57   | 1700                | 53,66   | 2500                | 55,80   |
| 400                 | 45,18   | 1100                | 51,14   | 1800                | 53,98   | 2600                | 56,01   |
| 500                 | 46,46   | 1200                | 51,65   | 1900                | 54,28   | 2700                | 56,21   |
| 600                 | 47,53   | 1300                | 52,12   | 2000                | 54,57   | 2800                | 56,41   |
| 700                 | 48,45   | 1400                | 52,55   | 2100                | 54,84   | 2900                | 56,60   |
| 800                 | 49,24   | 1500                | 52,95   | 2200                | 55,10   | 3000                | 56,78   |
|                     |         |                     |         | 2300                | 55,34   |                     |         |

Келли [51] в своей работе, используя данные Моора [80], подсчитал для газообразного никеля  $S_{298}^0 = 43,52 \pm 0,01$  кал/моль·град.

Функции  $\Phi''$  для никеля. Функции  $\Phi''$  или приведенный потенциал  $\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$  в кал/г·град для твердого и жидкого никеля, по Стэллу и Синке [28], представлены в табл. 267 и 268.

Термодинамические функции для никеля в состоянии идеального одноатомного газа, по Стэллу и Синке [28] (образование из твердого никеля при 298—1728° К, из жидкого никеля при 1728—3000° К), представлены в табл. 269.

Таблица 267

ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО НИКЕЛЯ,  
кал/моль·град

| Т, °К          | Ф''   | Т, °К         | Ф''   | Т, °К | Ф''   |
|----------------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| <b>Твердый</b> |       |               |       |       |       |
|                | 1200  | 11,76         | 2200  | 16,17 |       |
|                | 1300  | 12,23         | 2300  | 16,58 |       |
| 298            | 7,14  | 1400          | 12,67 | 2400  | 16,96 |
| 300            | 7,14  | 1500          | 13,09 | 2500  | 17,33 |
| 400            | 7,40  | 1600          | 13,49 | 2600  | 17,69 |
| 500            | 7,90  | 1700          | 13,89 | 2700  | 18,03 |
| 600            | 8,48  |               |       | 2800  | 18,36 |
| 700            | 9,08  | <b>Жидкий</b> |       |       |       |
| 800            | 9,67  |               |       |       |       |
| 900            | 10,24 |               |       |       |       |
| 1000           | 10,77 |               |       |       |       |
| 1100           | 11,28 |               |       |       |       |
|                |       | 1800          | 14,36 |       |       |
|                |       | 1900          | 14,85 |       |       |
|                |       | 2000          | 15,31 |       |       |
|                |       | 2100          | 15,75 |       |       |

Таблица 268

ФУНКЦИИ Ф'' ДЛЯ НИКЕЛЯ  
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО  
ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [28]

кал/моль·град

| Т, °К | Ф''   | Т, °К | Ф''   | Т, °К | Ф''   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 298   | 43,52 | 1200  | 47,24 | 2200  | 50,12 |
| 300   | 43,52 | 1300  | 47,60 | 2300  | 50,34 |
| 400   | 43,74 | 1400  | 47,94 | 2400  | 50,55 |
| 500   | 44,16 | 1500  | 48,25 | 2500  | 50,75 |
| 600   | 44,64 | 1600  | 48,56 | 2600  | 50,96 |
| 700   | 45,12 | 1700  | 48,85 | 2700  | 51,14 |
| 800   | 45,58 | 1800  | 49,13 | 2800  | 51,33 |
| 900   | 46,04 | 1900  | 49,39 | 2900  | 51,51 |
| 1000  | 46,45 | 2000  | 49,64 | 3000  | 51,68 |
| 1100  | 46,86 | 2100  | 49,88 |       |       |

Таблица 269

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НИКЕЛЯ  
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [28]  
(образование из стандартного состояния)

| Температура, °К | $\Delta H_T^0$ , кал/г-атом | $\Delta Z_T^0$ , кал/г-атом | $\lg K_p$ (атм) | Температура, °С | $\Delta H_T^0$ , кал/г-атом | $\Delta Z_T^0$ , кал/г-атом | $\lg K_p$ (атм) |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 298             | 101260                      | 90413                       | -66,277         | 1700            | 98331                       | 41823                       | -5,376          |
| 300             | 101258                      | 90347                       | -65,823         | 1800            | 93775                       | 38677                       | -4,695          |
| 400             | 101172                      | 86720                       | -47,385         | 1900            | 93416                       | 35637                       | -4,098          |
| 500             | 101038                      | 83128                       | -36,337         | 2000            | 93053                       | 32593                       | -3,561          |
| 600             | 100833                      | 79763                       | -28,983         | 2100            | 92687                       | 29582                       | -3,078          |
| 700             | 100652                      | 76033                       | -23,740         | 2200            | 92318                       | 26582                       | -2,640          |
| 800             | 100499                      | 72531                       | -19,816         | 2300            | 91947                       | 23614                       | -2,243          |
| 900             | 100340                      | 69038                       | -16,765         | 2400            | 91573                       | 20653                       | -1,880          |
| 1000            | 100170                      | 65580                       | -14,333         | 2500            | 91197                       | 17672                       | -1,544          |
| 1100            | 99987                       | 62125                       | -12,344         | 2600            | 90819                       | 14769                       | -1,241          |
| 1200            | 99781                       | 58693                       | -10,690         | 2700            | 90440                       | 11843                       | -0,958          |
| 1300            | 99545                       | 55280                       | -9,294          | 2800            | 90059                       | 8943                        | -0,698          |
| 1400            | 99275                       | 51885                       | -8,100          | 2900            | 89677                       | 6041                        | -0,455          |
| 1500            | 98981                       | 48506                       | -7,067          | 3000            | 89293                       | 3163                        | -0,230          |
| 1600            | 98663                       | 45159                       | -6,168          |                 |                             |                             |                 |

## § 23. ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ NiO (M = 74,71)

Основными соединениями никеля с кислородом являются закись никеля NiO и окись никеля Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кроме того, в литературе описан еще ряд окислов: Ni<sub>2</sub>O, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, NiO<sub>2</sub>. В отношении существования всех этих окислов мнения различных исследователей расходятся.

Структура NiO [3, 32]). Решетка кубическая, пространственная группа O<sub>h</sub><sup>5</sup>.

Плотность NiO. Известные в литературе данные по плотности NiO характеризуются значительным разбросом 4,85—7,45 г/см<sup>3</sup>.

Из рентгеноструктурных данных [121] найдена величина 6,8 г/см<sup>3</sup>.

Славинский [4] рекомендует величину 7,45 г/см<sup>3</sup>.

Температура плавления закиси никеля, по данным ряда авторов, равна 2233° К. Славинский [4] рекомендует 2376° К, К. Келли [25], Кубашевский и Гопкинс [122] 2233° К.

Давление пара NiO. Кинг [142] предложил следующее уравнение зависимости давления пара закиси никеля от температуры в интервале 298—1600°:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -25500T^{-1} - 0,767 \cdot 10^{-3}T + 7,21 \cdot 10^{-8}T^2 + 13,08.$$

Теплоемкость NiO. Молярная теплоемкость закиси никеля в интервале 298—1396° К определяется из уравнения Капустинского и Новосельцева [131]:

$$C_p = 14,1 + 0,31 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Уравнение составлено из экспериментальных данных этих авторов. Данные, отвечающие этому уравнению, представлены в табл. 270.

Таблица 270

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NiO

| Температура |       |                                   | Температура |        |                                   |
|-------------|-------|-----------------------------------|-------------|--------|-----------------------------------|
| °С          | °К    | C <sub>p</sub> , кал/моль × °град | °С          | °К     | C <sub>p</sub> , кал/моль × °град |
| 100         | 373   | 11,96                             | 769,5       | 1042,5 | 14,55                             |
| 100,5       | 373,5 | 12,33                             | 879,1       | 1152,4 | 14,46                             |
| 374,3       | 647,3 | 14,01                             | 950,4       | 1223,4 | 14,49                             |
| 558,5       | 831,5 | 13,42                             | 1028,4      | 1301,4 | 14,65                             |
| 617,7       | 890,7 | 14,27                             | 1122,2      | 1395,2 | 14,35                             |
| 665,7       | 938,7 | 14,39                             |             |        |                                   |

Уравнение теплоемкости NiO, составленное Капустинским и Новосельцевой, рекомендуют Ланге [47], Славинский [4], Фихте [102] и др.

Средняя теплоемкость NiO, по Томлинсону [141], в интервале 523—1110°K  $C_p = 12,91 \pm 2 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ .

Келли [51] приводит значение теплоемкости NiO при низких температурах:

|                                           |      |      |      |      |      |      |       |
|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$                       | 10   | 25   | 50   | 100  | 150  | 200  | 298   |
| $C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ | 0,01 | 0,10 | 0,72 | 3,35 | 5,94 | 7,93 | 10,59 |

Капустинский и Новосельцева [131] предложили также приближенное уравнение теплоемкости в интервале температур 298—1400°K:

$$C_p = 13,69 + 0,83 \cdot 10^{-3}T - 2,915 \cdot 10^5 T^{-2}, (\pm 2\%).$$

Келли [45] рекомендует следующие уравнения теплоемкости закисы никеля:

для  $\alpha$ -NiO (тв)

$$C_p = -4,99 + 37,58 \cdot 10^{-3}T + 3,89 \cdot 10^5 T^{-2}, (298 - 525^\circ\text{K});$$

для  $\beta$ -NiO (тв)

$$C_p = 13,88, (525 - 565^\circ\text{K});$$

для  $\gamma$ -NiO (тв)

$$C_p = 11,18 + 2,02 \cdot 10^{-3}T, (56 - 2000^\circ\text{K});$$

для NiO (г)

$$C_p = 8,73 + 0,14 \cdot 10^{-3}T - 0,74 \cdot 10^5 T^{-2}, (298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Теплота плавления закисы никеля, по данным Кубашевского и Эванса, составляет  $12\,100 \text{ кал/моль}$  [44].

Энтальпия и энтропия NiO. Келли [51] приводит значения энтальпий и энтропий твердой и газообразной закисы никеля.

Значения энтальпий и энтропий для твердой закисы никеля представлены в табл. 271

Келли также приводит уравнения изменения энтальпий для различных модификаций твердого NiO:

для  $\alpha$ -NiO

$$H_T - H_{298} = -4,99T + 18,79 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,89 \cdot 10^5 T^{-1} + 1122, (298 - 525^\circ\text{K});$$

Таблица 271  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ NiO (тв) [1]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400                 | 1165                          | 3,35                               | 1100                | 10370                         | 16,76                              |
| 500                 | 2535                          | 6,39                               | 1200                | 11700                         | 17,91                              |
| 525 (α)             | 2940                          | 7,18                               | 1300                | 13060                         | 19,00                              |
| 525 (β)             | 2940                          | 7,18                               | 1400                | 14450                         | 20,03                              |
| 565 (β)             | 3495                          | 8,20                               | 1500                | 15860                         | 21,00                              |
| 565 (γ)             | 3459                          | 8,20                               | 1600                | 17300                         | 21,93                              |
| 600                 | 3940                          | 8,97                               | 1700                | 18770                         | 22,82                              |
| 700                 | 5220                          | 10,94                              | 1800                | 20260                         | 23,68                              |
| 800                 | 6500                          | 12,65                              | 1900                | 21770                         | 24,49                              |
| 900                 | 7780                          | 14,16                              | 2000                | 23300                         | 25,28                              |
| 1000                | 9070                          | 15,52                              |                     |                               |                                    |

для  $\beta$ -NiO

$$H_T - H_{298} = 13,88T - 4347, (525 - 565^\circ\text{K});$$

для  $\gamma$ -NiO

$$H_T - H_{298} = 11,18T + 1,01 \cdot 10^{-3}T^2 - 3144, (565 - 2000^\circ\text{K}).$$

Значения энтальпий и энтропий газообразной закисы никеля представлены в табл. 272.

Таблица 272  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ NiO (г), ПО ДАННЫМ КЕЛЛИ [51]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400                 | 830                           | 2,39                               | 1000                | 6020                          | 10,28                              |
| 500                 | 1670                          | 4,26                               | 1200                | 7790                          | 11,90                              |
| 600                 | 2525                          | 5,82                               | 1400                | 9560                          | 13,26                              |
| 700                 | 3395                          | 7,16                               | 1600                | 11340                         | 14,45                              |
| 800                 | 4265                          | 8,33                               | 1800                | 13120                         | 15,50                              |
| 900                 | 5140                          | 9,36                               | 2000                | 14900                         | 16,44                              |

На основании опытных данных Келли также приводит уравнение изменения энтальпии газообразной закисы никеля в интервале 298—2000°K:

$$H_T - H_{298} = 8,73T + 0,07 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,74 \cdot 10^5 T^{-1} - 2857.$$

Теплота образования NiO. Основные данные по теплоте образования NiO приведены в табл. 273.

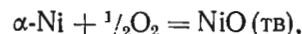
Таблица 273

## ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ NiO

| $-\Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Год  | Автор                | Литературный источник |
|---------------------------------|------|----------------------|-----------------------|
| 55920                           | 1926 | Пиз и Кука           | [133]                 |
| 55480                           | 1932 | Скапский, Дабровский | [134]                 |
| 56720                           | 1933 | Ватанабе             | [137]                 |
| 59900                           | 1951 | Брюер и Мастик       | [135]                 |
| 57500±500                       | 1956 | Кубашевский          | [138]                 |
| 58146                           | 1940 | Богацкий             | [139]                 |
| 57300±600                       | 1954 | Бойль, Кинг, Конвей  | [140]                 |

Авторы настоящего справочника рекомендуют принимать теплоту образования NiO при 298°K — 58 000 кал/моль, предложенную Брюером [136], Ланге [47], Кубашевским и Гопкинсом [122].

Ланге [47] приводит уравнение теплоты образования NiO (тв) по реакции



$$\Delta H_T^0 = -59650 + 6,747T - 3,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,27 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = 57900 \text{ кал/моль.}$$

Келли [75] для реакции  $\text{Ni (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO (тв)}$  приводит следующее уравнение изменения теплоты образования:

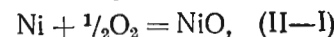
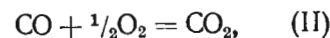
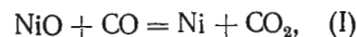
$$\Delta_T^0 = -63170 + 2,0T.$$

Энтропия образования NiO. Кинг [142] приводит значения энтропии закиси никеля при 51 и 298°K, равные соответственно 0,27 и  $9,1 \pm 0,1$  кал/град·моль. Последняя цифра также приводится в работах Кубашевского и Эванса [44]. Россини [74] дает  $S_{298}^0 = 9,22$  кал/град·моль, Трапезникова и др. [99] и Бричке и Капустинский [49] указывают для 298°K  $9,20 \pm 0,1$  кал/град·моль. Значение энтропии, приведенное Кингом [142], рекомендуется в справочниках.

Изобарный потенциал образования NiO. Значения изобарного потенциала, по данным Бойля, Кинга, Кон-

вея [140], Ватанабе [137], Богацкого [173] и Пиза и Кука [133] для 298°K, приведены в табл. 274.

Ватанабе получил уравнение для свободной энергии образования NiO из уравнения для  $\Delta Z^0$  реакций:



$$\Delta Z_T = \Delta Z_{\text{II}}^0 - \Delta Z_{\text{I}}^0 = -57739 - 5,44T \lg T + 0,0824T^2 + 38,05T.$$

По этому уравнению

|                            |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °C            | 25    | 400   | 600   | 800   | 1000  | 1400  |
| $-\Delta Z_T^0$ , кал/моль | 50333 | 42097 | 38859 | 33651 | 29464 | 21055 |

Уравнение  $\Delta Z_T^0$  (NiO) Пиза и Кука составлено тем же путем из уравнения для  $\Delta Z^0$  реакций  $\text{NiO} \pm \text{H}_2$  и  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ :

$$\Delta Z_T^0 = -53763 + 0,94T \ln T + 0,01659T^2 - 0,0377T^3 + 10,64T.$$

По этому уравнению определены следующие значения  $\Delta Z^0$ :

|                         |        |        |       |
|-------------------------|--------|--------|-------|
| Температура, °C         | 25     | 450    | 1100  |
| $\Delta Z^0$ , кал/моль | -56497 | -33107 | 27675 |

Ричардсон [143] привел уравнения свободной энергии для реакции  $\text{Ni (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{NiO (тв)}$ :  $\Delta Z_T^0 = -58450 + 23,55T$  для температур 298—1725°K и для реакции  $\text{Ni (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{NiO (тв)}$   $\Delta Z_T^0 = -62650 + 25,98T$  для температур 1725—2200°K.

Капустинским и Шамовским [124] на основании определенных ранее значений давлений диссоциации реакции  $\text{Ni (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO (тв)}$  рассчитаны изобарные потенциалы реакции (табл. 275).

Таблица 274  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ NiO

| $-\Delta Z_{298}^0$<br>ккал/моль | Автор               | Год  | Литературный источник |
|----------------------------------|---------------------|------|-----------------------|
| 50,600                           | Бойль, Кинг, Конвей | 1954 | [140]                 |
| 52,591                           | Ватанабе            | 1933 | [137]                 |
| 53,638                           | Богацкий            | 1938 | [173]                 |
| 56,497                           | Пиз и Кука          | 1926 | [133]                 |

Таблица 275  
ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ  
ОБРАЗОВАНИЯ NiO [124]

| T, °K | $-\Delta Z_T^0$<br>ккал/моль | $P_{\text{O}_2}$ , ат |
|-------|------------------------------|-----------------------|
| 1420  | 48,17                        | $2,24 \cdot 10^{-6}$  |
| 1450  | 47,77                        | $3,41 \cdot 10^{-6}$  |
| 1510  | 47,85                        | $1,68 \cdot 10^{-5}$  |
| 1530  | 48,01                        | $3,21 \cdot 10^{-5}$  |
| 1610  | 48,01                        | $1,97 \cdot 10^{-4}$  |

Для реакции  $\text{Ni}(\alpha) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$  Ланге [47] дает уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -59650 - 15,53T \lg T + 3,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,14 \cdot 10^5 T^{-1} + 65,65T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -51140 \text{ кал/моль.}$$

По уравнению Келли [75] для реакции окисления жидкого никеля  $\text{Ni}(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$

$$\Delta Z_T^0 = -63170 - 4,61T \lg T + 38,38T.$$

Давление диссоциации  $\text{NiO}$  по реакции  $2\text{NiO}(\text{тв}) = 2\text{Ni}(\text{тв}) + \text{O}_2$  при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$  очень мало.

Непосредственное измерение давления диссоциации проведено Футом и Смитом [123], Капустинским и Шамовским [124].

Из данных по равновесию реакции  $\text{NiO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{CO}_2$  результаты для давления диссоциации  $\text{NiO}$  рассчитаны Богацким [125, 139]; они приведены в табл. 276. Однако эти данные следует считать условными.

Таблица 276

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{NiO}$  [125]

| $T, ^\circ\text{K}$ | Давление диссоциации<br>$\text{ат}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | Давление диссоциации<br>$\text{ат}$ |
|---------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 723                 | $6,52 \cdot 10^{-27}$               | 1073                | $(6,4 \div 7,08) \cdot 10^{-15}$    |
| 773                 | $(1,78 \div 1,66) \cdot 10^{-24}$   | 1173                | $(7,52 \div 8,51) \cdot 10^{-13}$   |
| 873                 | $(1,45 \div 1,39) \cdot 10^{-20}$   | 1273                | $(4,66 \div 5,01) \cdot 10^{-11}$   |
| 973                 | $1,87 \cdot 10^{-17}$               | 1373                | $(1,51 \div 1,65) \cdot 10^{-9}$    |

На основании опытных определений давления диссоциации закиси никеля Богацким [125, 139] приводится уравнение свободной энергии этой реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -55217 - 27,54T \lg T + 7,72 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,62 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,028 \cdot 10^5 T^{-1} + 55,83T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -58000 \text{ кал/моль.}$$

Капустинским и Шамовским [124] для реакции  $\text{Ni}(\beta) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$  ниже приводятся значения давления диссоциации в интервале  $1420\text{--}1610^\circ\text{K}$ :

|                             |                      |                      |                      |                      |                      |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $T, ^\circ\text{K}$         | 1420                 | 1450                 | 1510                 | 1530                 | 1610                 |
| $P_{\text{O}_2}, \text{ат}$ | $2,24 \cdot 10^{-6}$ | $3,41 \cdot 10^{-6}$ | $1,68 \cdot 10^{-5}$ | $3,21 \cdot 10^{-5}$ | $1,97 \cdot 10^{-4}$ |

## § 24. СУЛЬФИДЫ НИКЕЛЯ

Существует несколько сульфидов никеля  $\text{NiS}$  ( $M = 90,77$ ),  $\text{Ni}_2\text{S}$  ( $M = 149,48$ ),  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $M = 240,260$ ),  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  ( $M = 304,39$ ),  $\text{Ni}_6\text{S}_5$  ( $M = 512,580$ ),  $\text{NiS}_2$  ( $122,84$ ).

Сульфид  $\text{NiS}$  существует в двух модификациях; переход из одной модификации в другую изучался [172] методом дифракционного термического анализа. Предполагалась [132, 172] значительная растворимость серы в высокотемпературной модификации  $\text{NiS}$ , что не было подтверждено [86, 89].

Существование  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  [57,14 ат. (42,14 вес.) % S] в виде минерала было установлено в работах [33, 86]. На основании тензиметрического анализа [132] установлено, что  $\text{NiS}_2$  [52,22% (вес.) серы] растворяют серу вплоть до состава  $\text{NiS}_4$ . Однако результаты более позднего рентгеновского анализа [86] не подтверждают наличия такого широкого интервала гомогенности.

Кристаллическая структура  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [13]. Решетка ромбоэдрическая, пространственная группа  $D_3^7$ . Параметры решетки:  $a = 4,041 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,3^\circ$ .

Кристаллическая решетка  $\gamma\text{-NiS}$  [3]. Решетка ромбоэдрическая цепная  $R^k$ . Пространственная группа  $C_{3v}^5$ .

$\gamma\text{-NiS}$  получается из раствора сульфата никеля осаждением сероводородом. В короткий срок  $\gamma\text{-NiS}$  превращается в  $\beta$ -форму.

Кристаллическая решетка  $\beta\text{-NiS}$ . Решетка гексагональная  $H$ . Пространственная группа  $D_{6h}^4$ .

Температура плавления  $\text{NiS}$  и  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Для  $\text{NiS}$  Бильц [81] получил температуру плавления  $797 \pm 2^\circ\text{C}$ . Эта величина проверена им по газовой шкале. В более поздних работах [82—84] для  $\text{NiS}$  приводится температура плавления  $793,3^\circ\text{C}$ . Фридриком [85] методом термического анализа определена температура плавления для  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , равная  $1063,2^\circ\text{C}$ .

Теплоемкость сульфидов никеля. Тилденом [62, 26] рассчитаны истинные теплоемкости  $\text{NiS}$  для различных температур (табл. 277).

Таблица 277

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{NiS}$ 

| Температура      |                  | Теплоемкость                                 |                                                                    |
|------------------|------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | удельная<br>$\text{кал/г} \cdot \text{град}$ | молекулярная<br>$\text{кал/г} \cdot \text{моль} \cdot \text{град}$ |
| -100             | 173,2            | 0,0862                                       | 7,82                                                               |
| 0                | 273,2            | 0,1124                                       | 10,24                                                              |
| 100              | 373,2            | 0,1245                                       | 11,30                                                              |
| 200              | 473,2            | 0,1338                                       | 12,14                                                              |
| 225              | 498,2            | 0,1352                                       | 12,27                                                              |

На основании опытных данных Брицке [49] получено также уравнение зависимости теплоемкости NiS от температуры для интервала температур 273—597° К:

$$C_p = 9,25 + 6,40 \cdot 10^{-3}T, \quad (\pm 3\%).$$

Тилденом [62, 26], а также Егоровым и Каретниковым [87] приводятся средние теплоемкости NiS (табл. 278).

Таблица 278

## СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NiS

| Температура, °С |     | Теплоемкость           |                            | Автор                 | Литературный источник |
|-----------------|-----|------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| от              | до  | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |                       |                       |
| —180            | +15 | 0,0972                 | 8,82                       | Тилден                | [62, 26]              |
| 15              | 100 | 0,1248                 | 11,33                      |                       |                       |
| 15              | 324 | 0,1338                 | 12,14                      |                       |                       |
| 16              | 300 | 0,1758                 | 15,96                      |                       |                       |
| 16              | 400 | 0,2158                 | 19,59                      |                       |                       |
| 16              | 500 | 0,2465                 | 22,37                      | Егоров,<br>Каретников | [87]                  |
| 16              | 600 | 0,2549                 | 23,13                      |                       |                       |
| 16              | 700 | 0,2992                 | 27,15                      |                       |                       |

Энтальпия и энтропия NiS. В табл. 279 показано изменение энтальпии и энтропии NiS (тв), по Келли [51]. Уравнение, объединяющее эти значения, для изменения энталь-

Таблица 279  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ NiS (тв)

| T, °K | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/град·моль |
|-------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400   | 1170                          | 3,37                               |
| 500   | 2380                          | 6,07                               |
| 600   | 3660                          | 8,40                               |

пии в интервале температур 298—600° К:

$$H_T - H_{298} = 9,25T + 3,20 \cdot 10^{-3}T^2 - 3042.$$

Брицке [49] приводит значения теплосодержания NiS при температурах 373,1; 473,1 и 573,1° К, равные 1130, 2330 и 3616 кал соответственно.

Теплота и изобарный потенциал образования сульфидов никеля. Теплоты образования сульфидов, найденные и рекомендуемые различными авторами для температуры 298° К, представлены в табл. 280.

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах теплоту образования  $\Delta H_{298}^0$ , равную  $-20,4 \pm \pm 0,4$  ккал/моль [44, 82—84].

Таблица 280

## ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ

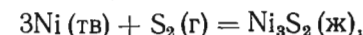
| Формула соединения             | $-\Delta H_{298}^0$<br>ккал/моль | Год  | Автор                | Литературный источник |
|--------------------------------|----------------------------------|------|----------------------|-----------------------|
| NiS                            | 20,740                           | 1937 | Келли                | [88]                  |
| NiS*                           | 17,390                           | 1939 |                      |                       |
| NiS                            | 22,200                           | 1954 | Розенквист           | [89]                  |
| NiS                            | 20,000                           | 1943 | Вольский             | [90]                  |
| NiS                            | 20,400                           | 1938 | Меллор               | [83]                  |
| NiS                            | 20,400                           | 1949 | Вилс                 | [82]                  |
| NiS                            | 20,400                           | 1951 | Седжвик              | [84]                  |
| NiS**                          | 17,500                           | 1952 | Россини              | [91]                  |
| NiS                            | 18,600                           | 1952 |                      |                       |
| NiS                            | 20,700                           | 1949 | Брицке, Капустинский | [49]                  |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | 43,400                           | 1952 | Россини              | [91]                  |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | 47,5 ± 2,5                       | 1954 | Розенквист           | [89]                  |
| NiS <sub>2</sub>               | 34,0 ± 4,0                       | 1958 | Кубашевский, Эванс   | [44]                  |

\* Для влажного NiS.

\*\* Для осажденного сульфида.

Розенквист [89] также получена теплота образования NiS при 1000° К, равная  $-13,4$  ккал/моль.

Вольским и Аграчевой [92] для жидкого Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> рассчитаны теплоты образования по реакциям твердого никеля с серой (газообразной и ромбической):



$$\Delta H^0 = -62,86 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H^0 = -33,36 \text{ ккал/моль}.$$

Розенквист [89] определил теплоту образования низкотемпературной и высокотемпературной модификации Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> при 1000° К, равной соответственно  $-36,1$  и  $-25,4$  ккал/моль. Им же определены при тех же условиях теплоты образования: Ni<sub>6</sub>S<sub>5</sub>, равная  $-75,0$  ккал/моль, и NiS<sub>2</sub>, равная  $-18,4$  ккал/моль.

Изобарные потенциалы образования различных сульфидов никеля в широком диапазоне температур (298—1573° К) по данным некоторых исследователей представлены в табл. 281.

Таблица 281

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ

| Формула соединения                                               | Температура<br>°K | $-\Delta Z_T^0$<br>ккал/моль | Автор               | Литературный источник |
|------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|
| NiS                                                              | 298               | 20,7                         | Кубашевский и Эванс | [44]                  |
| NiS                                                              | 1000              | 8,0                          | Розенквист          | [89]                  |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                                   | 773               | 23,03                        | Вольский            | [90]                  |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                                   | 973               | 19,12                        |                     |                       |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (низкотемпературная модификация)  | 1000              | 20,7                         | Розенквист          | [89]                  |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (высокотемпературная модификация) | 1000              | 22,9                         |                     |                       |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                                   | 1173              | 13,94                        | Вольский            | [90]                  |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                                   | 1373              | 11,32                        |                     |                       |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                                   | 1573              | 7,58                         |                     |                       |
| Ni <sub>4</sub> S <sub>6</sub>                                   | 1000              | 46,0                         | Розенквист          | [89]                  |
| NiS <sub>2</sub>                                                 | 1000              | 0,58                         |                     |                       |

По данным Розенквиста [89], зависимость изобарного потенциала образования NiS от температуры определяется выражением  $\Delta Z_T^0 = -35\,660 + 18,23\,T$  до  $396^\circ\text{C}$  и  $\Delta Z_T^0 = -34\,980 + 17,205\,T$  от  $396$  до  $570^\circ\text{C}$ . Для Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> он приводит выражение

$$\Delta Z_T^0 = -79240 + 39,01T \text{ (от } 380 \text{ до } 530^\circ\text{C)}.$$

Давление диссоциации сульфидов никеля. Давление диссоциации NiS определено Еллинеком и Цаковским [93] как давление S<sub>2</sub> при температуре  $630^\circ\text{C}$  и равно  $2,19 \cdot 10^{-10}$  ат.

Давление диссоциации Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> определяли Вольский и Аграчева [92]. Ниже приведены полученные ими давления S<sub>2</sub>:

|                       |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| Температура, °C       | 800  | 900  | 1000 | 1100 | 1200 |
| $-\lg P_{S_2}$ , (ат) | 6,42 | 5,36 | 4,2  | 3,58 | 2,90 |

На основании опытных данных авторами получено уравнение

$$\lg P_{S_2}(\text{ат}) = -\frac{13752}{T} + 6,43, \text{ (} 800 - 1200^\circ\text{C)}$$

## § 25. ХЛОРИСТЫЙ НИКЕЛЬ NiCl<sub>2</sub> (M = 129,62)

Кристаллическая структура NiCl<sub>2</sub> [3]: решетка ромбоэдрическая слоистая R<sup>s</sup>, пространственная группа D<sub>3d</sub><sup>5</sup>.

Плотность NiCl<sub>2</sub>. Плотность твердого хлористого никеля при комнатной температуре приведена в табл. 282.

Таблица 282

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ NiCl<sub>2</sub>

| Температура<br>°C | Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Способ получения           | Автор           | Литературный источник |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|
| 25                | 3,520—3,523                    | Возгонка                   | Бильти, Борк    | [94]                  |
| 26                | 3,520                          | Возгонка волюметрическая   |                 |                       |
| 25                | 3,544                          | Возгонка пикнометрическая  | Бекстер, Гилтон | [95]                  |
| —                 | 3,450                          | Рентгеноскопический анализ |                 |                       |
| —                 | —                              | —                          | Феррари         | [96]                  |

Температура плавления NiCl<sub>2</sub>. По данным Стэлла [41], температура плавления хлорида никеля  $1001^\circ\text{C}$ , по данным Коуфлина [98],  $1030^\circ\text{C}$ .

Давление насыщенного пара NiCl<sub>2</sub>. Майером [97] определено давление насыщенного пара хлористого никеля для двух образцов соли: 1) высушенного в токе HCl и N<sub>2</sub> и 2) высушенного в токе Cl<sub>2</sub>. Различие в давлениях мало. Автор считает более точными результаты для второго образца.

Таблица 283

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ [97]

| Номер образца | Температура |        | Р см рт. ст. | lg P (см рт. ст.) |  | Номер образца | Температура |        | Р см рт. ст. | lg P (см рт. ст.) |
|---------------|-------------|--------|--------------|-------------------|--|---------------|-------------|--------|--------------|-------------------|
|               | °C          | °K     |              |                   |  |               | °C          | °K     |              |                   |
| 1             | 541,0       | 814,1  | 0,34         | −0,469            |  | 1             | 906,1       | 1179,2 | 21,94        | 1,341             |
| 1             | 650,0       | 923,1  | 0,55         | −0,259            |  | 2             | 917,6       | 1190,7 | 28,42        | 1,454             |
| 1             | 759,7       | 1032,8 | 1,01         | 0,004             |  | 2             | 925,9       | 1199,0 | 33,57        | 1,525             |
| 2             | 773,9       | 1047,0 | 1,36         | 0,134             |  | 1             | 927,5       | 1200,6 | 23,46        | 1,455             |
| 1             | 793,3       | 1066,4 | 2,18         | 0,339             |  | 2             | 934,2       | 1207,3 | 39,62        | 1,598             |
| 2             | 801,8       | 1074,9 | 2,32         | 0,366             |  | 1             | 942,9       | 1216,0 | 34,19        | 1,534             |
| 2             | 817,5       | 1090,6 | 3,60         | 0,556             |  | 2             | 943,7       | 1216,8 | 46,74        | 1,669             |
| 1             | 826,5       | 1099,6 | 3,91         | 0,592             |  | 1             | 954,2       | 1227,3 | 42,72        | 1,631             |
| 2             | 835,5       | 1108,6 | 5,45         | 0,737             |  | 2             | 958,1       | 1231,2 | 53,63        | 1,729             |
| 1             | 848,7       | 1121,8 | 5,06         | 0,705             |  | 2             | 963,3       | 1236,4 | 60,79        | 1,784             |
| 2             | 855,0       | 1128,0 | 8,10         | 0,908             |  | 1             | 964,1       | 1237,2 | 49,71        | 1,696             |
| 2             | 869,7       | 1142,8 | 11,03        | 1,043             |  | 1             | 972,7       | 1245,8 | 56,20        | 1,749             |
| 1             | 872,1       | 1145,2 | 8,87         | 0,948             |  | 1             | 977,9       | 1251,0 | 63,42        | 1,802             |
| 2             | 879,5       | 1152,6 | 13,48        | 1,129             |  | 2             | 979,3       | 1252,4 | 66,45        | 1,822             |
| 1             | 888,5       | 1161,6 | 12,70        | 1,104             |  | 2             | 982,8       | 1255,9 | 72,02        | 1,858             |
| 2             | 891,7       | 1164,8 | 17,67        | 1,247             |  | 1             | 983,9       | 1262,4 | 70,51        | 1,848             |
| 1             | 901,6       | 1174,7 | 17,07        | 1,232             |  | 2             | 987,0       | 1260,1 | 74,33        | 1,871             |
| 2             | 903,2       | 1176,3 | 22,25        | 1,347             |  | 1             | 994,0       | 1267,1 | 76,43        | 1,883             |

Гуэлл [111] приводит следующие значения для давления насыщенных паров хлористого никеля в зависимости от температуры:

|                         |           |           |           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Температура, °C . . . . | 589       | 661       | 748       |
| Давление пара, ат . . . | $10^{-4}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ |

Келли [75] приводит уравнение зависимости давления насыщенного пара хлористого никеля от температуры, справедливое в интервале 298—1260° К:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -11950T^{-1} - 1,54 \lg T - 0,34T + 17,59.$$

По данным Шафера [103], в интервале 298—1250° К

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -13330T^{-1} - 2,68 \lg T + 21,88.$$

Теплоемкость  $\text{NiCl}_2$ . Трапезникова, Шубников и Милутич [99], а позднее Бюсси [79] определили теплоемкость хлористого никеля в области низких температур (табл. 284). Данные Бюсси являются более достоверными.

Таблица 284  
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ  $\text{NiCl}_2$

| Температура<br>°К | Теплоемкость, кал/моль·град |       | Температура<br>°К | Теплоемкость, кал/моль·град |       |
|-------------------|-----------------------------|-------|-------------------|-----------------------------|-------|
|                   | [99]                        | [79]  |                   | [99]                        | [79]  |
| 10                | (0,25)                      | 0,21  | 150               | (14,94)                     | 13,78 |
| 25                | 1,53                        | 1,21  | 200               | (16,68)                     | 15,52 |
| 50                | 5,40                        | 5,38  | 298               | (18,57)                     | 17,13 |
| 100               | 11,50                       | 10,46 |                   |                             |       |

Крестовников и Каретников [100] приводят уравнение зависимости теплоемкости от температуры в интервале температур 298—800° К:

$$C_p = 13,10 + 13,00 \cdot 10^{-3}T; (\pm 5\%).$$

Данное уравнение около 300° хорошо согласуется с уравнением Келли [101]:

$$C_p = 17,07 + 3,12 \cdot 10^{-3}T.$$

Коуфлин [98] для твердого хлористого никеля дает следующее уравнение теплоемкости в интервале температур 298—1300° К:

$$C_p = 17,5 + 3,16 \cdot 10^{-3}T - 1,19 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Им же приведено значение средней мольной теплоемкости в интервале температур от точки плавления до 1336° С, равное 24,00 кал/моль·град.

Температура и теплота сублимации  $\text{NiCl}_2$ . Хлористый никель сублимирует при 970° С. Теплота сублимации в точке плавления  $53,8 \pm 2$  ккал/моль, а при 25° С  $59,1 \pm 2$  ккал/моль [103].

По данным Келли [75], температура сублимации хлористого никеля равна 987° С и теплота сублимации при этой температуре составляет  $48,3 \pm 2,0$  ккал/моль, а при 25° С  $53,6 \pm 2,5$  ккал/моль.

Энтальпия и энтропия  $\text{NiCl}_2$ . Значения энтальпии и энтропии хлористого никеля по данным Крестовникова и Каретникова [100] для различных температур представлены в табл. 285.

Таблица 285  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $\text{NiCl}_2$

| Температура<br>°К | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400               | 1820                          | 5,24                               |
| 500               | 3700                          | 9,43                               |
| 600               | 5720                          | 13,11                              |
| 700               | 7870                          | 16,42                              |
| 800               | 10140                         | 19,45                              |

Они также приводят уравнение изменения энтальпии:

$$H_T - H_{298} = 13,10T + 6,50 \cdot 10^{-3}T^2 - 4484.$$

Келли [51] приводит значения энтропии и энтальпии для твердого и жидкого хлористого никеля (табл. 286).

Таблица 286  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО  $\text{NiCl}_2$  [51]

| T, °К          | $H_T - H_{298}$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}$<br>кал/моль·град | T, °К         | $H_T - H_{298}$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}$<br>кал/моль·град |
|----------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------------------|----------------------------------|
| <b>Твердый</b> |                             |                                  |               |                             |                                  |
| 400            | 1800                        | 5,18                             | 1100          | 15390                       | 24,65                            |
| 500            | 3650                        | 9,31                             | 1200          | 17510                       | 26,50                            |
| 600            | 5545                        | 12,76                            | 1300          | 19750                       | 28,29                            |
| 700            | 7465                        | 15,72                            | 1303          | 19820                       | 28,34                            |
| 800            | 9400                        | 18,30                            | <b>Жидкий</b> |                             |                                  |
| 900            | 11360                       | 20,61                            | 1303          | 38290                       | 42,52                            |
| 1000           | 13350                       | 22,71                            | 1350          | 39420                       | 43,37                            |
|                |                             |                                  | 1400          | 40620                       | 44,24                            |

Он приводит также уравнение изменения энтальпии в интервале температур 298—1400° К для твердого и жидкого хлористого никеля:

для  $\text{NiCl}_2$  (тв)

$$H_T - H_{298} = 17,50T + 1,58 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,19 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 5757, \\ (298 - 1303^\circ\text{К});$$

для  $\text{NiCl}_2$  (ж)

$$H_T = H_{298} = 24,00T + 7020, \quad (1303 - 1400^\circ\text{K});$$

$$L_{\text{плав}} = 18470 \text{ кал/моль.}$$

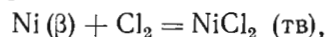
Теплота образования, энтропия и изобарный потенциал образования  $\text{NiCl}_2$ . Теплота образования по данным различных авторов представлена в табл. 287.

Таблица 287

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{NiCl}_2$ 

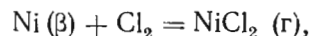
| $-\Delta H_{298}^0$<br>ккал/моль | Метод определения                                          | Год  | Автор         | Литературный источник |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------|------|---------------|-----------------------|
| 74,530                           | $\text{Ni} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2$                  | 1876 | Томсен        | [104]                 |
| 74,982                           | —                                                          | 1876 | »             | [105]                 |
| $73,0 \pm 0,5$                   | $\text{Ni} (\alpha) + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 (\beta)$ | 1952 | Бюсси         | [79]                  |
| $73,0 \pm 0,5$                   | —                                                          | 1913 | Брюер и др.   | [106]                 |
| $73,0 \pm 0,5$                   | —                                                          | 1950 | Келли         | [101]                 |
| 75,000                           | —                                                          | 1949 | Быховский     | [107]                 |
| 74,990                           | —                                                          | 1937 | Сано          | [108]                 |
| 69,500                           | $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$     | 1954 | Щукарев и др. | [109]                 |

Сано [108] приводит уравнение изменения теплоты образования для следующих реакций:



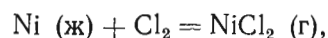
$$\Delta H_T^0 = -75070 + 1,71T + 0,61 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,0 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298} = -74560 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta H_T^0 = -20370 - 1,36T - 0,95 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,0 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -21860 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta H_T^0 = -24200 - 2,83T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta H_{298} = -25070 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия образования  $\text{NiCl}_2$  по данным различных авторов приведена в табл. 288.

Таблица 288

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{NiCl}_2$ 

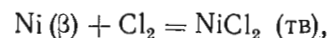
| $\Delta S_{298}$<br>кал/моль·град | Год    | Автор              | Литературный источник |
|-----------------------------------|--------|--------------------|-----------------------|
| $23,35 \pm 0,2$                   | { 1913 | Брюер и др.        | [106]                 |
|                                   | { 1950 | Келли              | [101]                 |
| $23,33 \pm 0,05$                  | { 1952 | Бюсси              | [79]                  |
|                                   | { 1961 | Келли              | [51]                  |
| $25,6 \pm 0,1$                    | 1936   | Трапезникова и др. | [99]                  |
| $-38,39 \text{ э. е.}$            | 1937   | Сано               | [108]                 |
| $-31,50 \text{ э. е.}$            | 1954   | Щукарев и др.      | [109]                 |

Таблица 289

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{NiCl}_2$ 

Изобарный потенциал образования  $\text{NiCl}_2$  по данным различных авторов представлен в табл. 289.

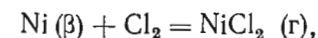
Сано [108] приводит также уравнения изменения изобарного потенциала образования хлористого никеля из элементов для реакций:



$$\Delta Z_T^0 = -75070 - 3,94T \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

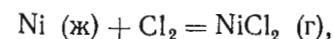
$$-1,5 \cdot 10^5 T^{-1} + 50,52T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -63750 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta Z_T^0 = -20370 + 3,13T \lg T + 0,95 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,5 \cdot 10^5 T^{-1} - 16,77T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -23500 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta Z_T^0 = -24200 + 6,52T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 - 24,17T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -26650 \text{ кал/моль.}$$

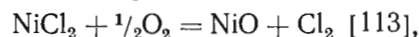
Вилла [110] приводит два уравнения для определения свободной энергии. Для реакции  $\text{Ni (тв)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)} = \text{NiCl}_2 \text{ (тв)}$

$$\Delta Z_T^0 = -75\,900 - 6,9T \lg T + 54,94T, \quad (298 - 1260^\circ\text{K});$$

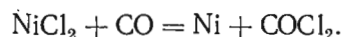
для реакции  $\text{Ni (тв)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)} = \text{NiCl}_2 \text{ (г)}$

$$\Delta Z_T^0 = -20\,670 + 5,0T \lg T - 25,95T, \quad (1260 - 1768^\circ\text{K}).$$

Давление диссоциации  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{Cl}_2$ ) определялось по различным реакциям:



Подобные же вычисления были проведены Еллинеком и Улотом [115] по данным этих авторов для той же реакции  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$  и Белладеном, Ноли и Соммарива [114] для реакции



Подробный разбор этих реакций приведен в разделе реакций с  $\text{NiCl}_2$ .

Давления диссоциации хлористого никеля по данным указанных ранее исследователей [112—115] приведены в табл. 290.

Таблица 290

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{NiCl}_2$ 

| Температура |     | $\lg P_{\text{Cl}_2}$<br>атм | Автор          | Литературный источник | Температура |     | $\lg P_{\text{Cl}_2}$<br>атм | Автор                     | Литературный источник |
|-------------|-----|------------------------------|----------------|-----------------------|-------------|-----|------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| °C          | °K  |                              |                |                       | °C          | °K  |                              |                           |                       |
| 310         | 583 | 20,338                       | Берже, Крю     | [112]                 | 450         | 723 | 2,698                        | Белладен, Ноли, Соммарива | [114]                 |
| 340         | 613 | 19,686                       |                |                       | 500         | 773 | 1,666                        |                           |                       |
| 395         | 668 | 17,827                       |                |                       | 550         | 823 | 2,286                        |                           |                       |
| 445         | 718 | 15,582                       |                |                       | 300         | 573 | 21,628                       | Еллинек, Улот             | [115]                 |
| 400         | 673 | 17,433                       | Еллинек, Рудат | [113]                 | 350         | 623 | 18,13                        |                           |                       |
| 500         | 773 | 13,163                       |                |                       | 450         | 723 | 15,514                       |                           |                       |
| 600         | 873 | 11,465                       |                |                       |             |     |                              |                           |                       |

## § 26. СЕРНОКИСЛЫЙ НИКЕЛЬ $\text{NiSO}_4$ ( $M = 154,771$ )

Плотность  $\text{NiSO}_4$  3,543 г/см<sup>3</sup> [116, 117], температура плавления  $\text{NiSO}_4$ . По данным Вилса [82], Меллора [83] и Седжвика [84], температура плавления  $\text{NiSO}_4$  840°С.

Теплоемкость  $\text{NiSO}_4$ . По данным Папе [118], истинная удельная теплоемкость сульфата никеля при 58°С равна 0,216 кал/г·град, средняя удельная теплоемкость в интервале температур от 15 до 100°С равна 0,216 кал/г·град, молярная теплоемкость  $C_p = 33,4$  кал/моль·град. Эта же цифра приводится в справочнике Россини [74].

Келли [25] приводит следующее уравнение зависимости молярной теплоемкости от температуры:

$$C_p = 30,1 + 9,92 \lg T, \quad (\pm 5\%; 298 - 1200^\circ\text{K}).$$

Теплота образования, энтропия и изобарный потенциал образования  $\text{NiSO}_4$ . Теплоты образования  $\text{NiSO}_4$  при 298°К, по данным Келли [88], Брицке и Капустинского [49], Россини [74], Вилса [82], Меллора [83] и Седжвика [84], представлена в таблице 291.

Таблица 291  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{NiSO}_4$ 

| $-\Delta H_{298}^0$<br>ккал/моль | Год  | Автор                 | Литературный источник |
|----------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| 215,0 ± 5,0                      | 1937 | Келли                 | [88]                  |
| 215,0                            | 1938 | Меллор                | [83]                  |
| 213,6                            | 1949 | Брицке и Капустинский | [49]                  |
| 213,0                            | 1952 | Россини               | [74]                  |
| 215,0                            | 1949 | Вилс                  | [82]                  |
| 215,0                            | 1951 | Седжвик               | [84]                  |

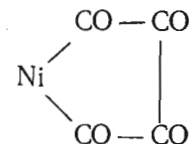
Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах величину  $H_{298}^0 = -215,0$  ккал/моль.

Энтропия образования  $\text{NiSO}_4$  приводится Келли [88] и Россини [74]: Келли указывает  $S_{298}^0 = 23,2$  кал/моль·град, Россини 18,6 кал/моль·град. Россини [74]

приводит значение изобарного потенциала образования сульфата никеля при 289°К, равное — 184,9 ккал/моль.

## § 27. КАРБОНИЛ НИКЕЛЯ $\text{Ni(CO)}_4$ ( $M = 170,75$ )

Структура молекулы карбонила никеля, по мнению ряда авторов [144—148], следующая:



Кристаллическая структура  $\text{Ni(CO)}_4$ . Твердый карбонил никеля при  $-55 \pm 5^\circ\text{C}$  имеет кристаллическую структуру куба с восемью молекулами в элементарной ячейке  $a = 10,84 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [149].

Таблица 292  
ПЛОТНОСТЬ Ni(CO)<sub>4</sub>

| Температура,<br>°C | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Температура,<br>°C | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> |
|--------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| -55                | 1,78                            | 17                 | 1,3185                          |
| -23                | 1,385                           | 20                 | 1,31032                         |
| 0                  | 1,36153                         | 25                 | 1,29832                         |
| +8                 | 1,34545                         | 30                 | 1,28644                         |
| 14                 | 1,32446                         | 36                 | 1,27132                         |

Плотность Ni(CO)<sub>4</sub>. Плотность карбонила никеля в интервале температур (-55) — (+36°), по данным Митташа [150], Эрколи [149], Хиберы [151] и Девара [152], приведена в табл. 292.

Удельный объем жидкого карбонила никеля, по Гмелину [153], определяется уравнением

$$V_t = 0,73305 + 0,0016228t + 0,0,6t^2 + 0,0,5t^3.$$

Температура плавления Ni(CO)<sub>4</sub>. В работах Мон-

да и др. [157], Россини [74], Стэлла [41] указывается температура плавления от 248 до 254° К. По уточненным данным температура плавления карбонила никеля 253,86° К [154].

Давление насыщенного пара Ni(CO)<sub>4</sub>. Давление насыщенного пара карбонила никеля определялось многими исследователями. Блантер [155] нашел при 15°С давление насыщенного пара карбонила никеля равным 261 мм рт. ст. Ниже приведены величины давления насыщенного карбонила никеля, по данным Стэлла [41], при температурах от -23 до 42,5°С:

|                                                  |     |       |      |      |       |       |
|--------------------------------------------------|-----|-------|------|------|-------|-------|
| Давление насыщенного<br>пара, мм рт. ст. . . . . | 40  | 60    | 100  | 200  | 400   | 768   |
| Температура, °С . . . . .                        | -23 | -15,9 | -6,0 | +8,8 | +25,8 | +42,5 |

Данные Стэлла рассчитаны по приближенным уравнениям Андерсена [156], Девара [152] и Митташа [150]. По Андерсену,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,690 - \frac{1519}{T}.$$

По Девару,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,3550 - \frac{1415}{T}.$$

По Митташу,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,281 - \frac{1555}{T}.$$

Для вычисления давления насыщенного пара карбонила никеля Мوند и Назини [157] составили уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,281 - \frac{1392}{T}.$$

Кудрявцев [158] измерял давление насыщенного пара карбонила в интервале от 0 до 15°С; на основании полученных данных им составлено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,8253 - \frac{1560}{T}.$$

В табл. 293 сопоставлены вычисленные и измеренные давления насыщенного пара карбонила никеля, по Кудрявцеву.

Таблица 293  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА Ni(CO)<sub>4</sub> [158]

| Температура<br>°C | Давление пара карбонила<br>никеля, мм рт. ст. |             | Температура<br>°C | Давление пара карбонила<br>никеля, мм рт. ст. |             |
|-------------------|-----------------------------------------------|-------------|-------------------|-----------------------------------------------|-------------|
|                   | измеренное                                    | вычисленное |                   | измеренное                                    | вычисленное |
| -0,5              | 125                                           | —           | 9,5               | 199                                           | 200         |
| 0                 | 129                                           | 129         | 13                | 224                                           | 225         |
| 5                 | 164                                           | 163         | 15                | 261                                           | 256         |
| 9                 | 197                                           | 196         |                   |                                               |             |

Температура кипения Ni(CO)<sub>4</sub>, по данным различных авторов [41, 150, 152, 156—158], колеблется от 42,5 до 43,2°С.

Теплоемкость Ni(CO)<sub>4</sub>. Мольная теплоемкость карбонила никеля при различных температурах, по данным Спайса, Ставели и Харроу [154], приведена в табл. 294. Начиная с температуры 275°К данные менее точны, так как получены экстраполяцией.

Таблица 294  
МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАРБОНИЛА НИКЕЛЯ, кал/моль·град

| T, °K | C <sub>p</sub> | T, °K | C <sub>p</sub> | T, °K | C <sub>p</sub> | T, °K | C <sub>p</sub> |
|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|
| 90    | 21,80          | 150   | 30,64          | 210   | 36,21          | 270   | 48,23          |
| 95    | 22,64          | 155   | 31,30          | 215   | 36,49          | 275   | 48,32          |
| 100   | 23,43          | 160   | 31,91          | 220   | 36,74          | 280   | 48,42          |
| 105   | 24,19          | 165   | 32,51          | 225   | 37,00          | 285   | 48,54          |
| 110   | 24,92          | 170   | 33,00          | 230   | 37,25          | 290   | 48,67          |
| 115   | 25,61          | 175   | 33,50          | 235   | 37,46          | 295   | 48,80          |
| 120   | 26,32          | 180   | 33,95          | 240   | 37,66          | 298,1 | 32,8           |
| 125   | 27,03          | 185   | 34,39          | 245   | 37,82          | 300   | 48,34          |
| 130   | 27,77          | 190   | 34,80          | 250   | 37,91          | 316,1 | 33,5           |
| 135   | 28,50          | 195   | 35,21          | 255   | 48,03          | 350,0 | 34,5           |
| 140   | 29,25          | 200   | 35,61          | 260   | 48,09          | 400   | 35,8           |
| 145   | 29,95          | 205   | 35,92          | 265   | 48,15          | 450   | 36,8           |

Для газообразного карбонила никеля, по данным Кравфор-та и Кросса [159], для интервала температур 273—500°С

$$C_p = 36,00 + 10,4 \cdot 10^{-3}T - 3,83 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Келли [51] приводит уравнение теплоемкости газообразного карбонила никеля в интервале 298—500°К:

$$C_p = 26,80 + 26,80 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота плавления  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . По данным Келли [75], Спайса, Ставели и Харроу [154], теплота плавления карбонила, измеренная калориметрически, равна  $3,306 \pm 2,5$  ккал/моль.

Теплота испарения  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Значения мольных теплот испарения карбонила никеля, по данным различных авторов, приведены в табл. 295.

Таблица 295  
ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

| $L_{\text{исп}}$<br>ккал/моль | Метод определения | Автор                | Литера-<br>турный<br>источник |
|-------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|
| 6,50                          | Из давления пара  | Девар и Джонс        | [152]                         |
| 6,52                          |                   | Митташ               | [150]                         |
| 6,70                          |                   | Валлис и Бейнон      | [160]                         |
| 6,30                          | Калориметрический | » »                  | [160]                         |
| 6,92                          |                   | Андерсон             | [156]                         |
| 6,95                          |                   | Хибер и Вернер       | [161]                         |
| 7,00                          | Из давления пара  | Келли                | [75]                          |
| 7,2                           |                   | Сугинума и Сотодзаки | [162]                         |

Теплота возгонки карбонила никеля равна 9,55 ккал/моль [148].

Энтальпия и изобарные потенциалы фазовых превращений  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Энтальпия плавления карбонила никеля, по Спайсу, Ставели и Харроу [154], составляет 13,0 ккал/моль·град, энтальпия испарения 21,8 ккал/моль·град при 298°К и 22,18 ккал/моль·град при 315,6°К.

Изобарный потенциал испарения карбонила

$$\Delta Z_{\text{исп. 298°К}} = 388 \text{ ккал/моль [148].}$$

Значения энтропий карбонила никеля по данным различных авторов приведены в табл. 296.

Таблица 296  
ЭНТРОПИЯ  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

| Температура,<br>°К | $S_T^0$<br>кал/моль ×<br>град | Автор                     | Литератур-<br>ный источник |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 298                | 95,4                          | Спайс, Ставели,<br>Харроу | [154]                      |
| 298                | 97,0                          | Кравфорт                  | [159]                      |
| 290                | 20,6                          |                           |                            |
| 316                | 99,1                          | Спайс, Ставели,<br>Харроу | [154]                      |
| 350                | 102,7                         |                           |                            |
| 400                | 107,7                         |                           |                            |
| 450                | 112,2                         |                           |                            |

Таблица 297  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (ж)

| T, °К | $H_T - H_{298}$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}$<br>ккал/моль ×<br>град |
|-------|-----------------------------|----------------------------------------|
| 350   | 1850                        | 5,72                                   |
| 400   | 3700                        | 10,66                                  |
| 450   | 5590                        | 15,11                                  |
| 500   | 7570                        | 19,28                                  |

Энтальпия и энтропия  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Келли приводит значения изменения энтальпии и энтропии жидкого карбонила никеля (табл. 297).

Для  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (г) Келли [51] дает уравнение

$$H_T - H_{298} = 26,8T + 13,40 \cdot 10^{-3}T^2 - 9182, (298 - 500^\circ\text{К}).$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Теплота образования определялась многими авторами, применявшими различные методики. Наиболее часто применялся метод определения теплоты образования через теплоту сгорания карбонила никеля.

Значения теплоты образования карбонила никеля из металла и окиси углерода по данным различных авторов приведены в табл. 298.

Таблица 298  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

| $-\Delta H_{298}^0$<br>ккал/моль | Агрегатное<br>состояние<br>$\text{Ni}(\text{CO})_4$ | Год  | Метод<br>определения     | Автор                                | Литера-<br>турный<br>источник |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------|------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| 38,6                             | Газ                                                 | 1896 | Из теплоты сго-<br>рания | Рейхер                               | [163]                         |
| 32,0                             | »                                                   | 1954 | Из равновесий            | Томлинсон                            | [164]                         |
| 41,76                            | »                                                   | 1902 | —                        | Митташ                               | [150]                         |
| 34,5                             | »                                                   | 1955 | Из равновесий            | Валлис и<br>Бейнон                   | [160]                         |
| 39,1 ± 0,5                       | »                                                   | 1957 | Из теплоты<br>сгорания   | Фишер, Кот-<br>тон и Виль-<br>кинсон | [165]                         |

Продолжение табл. 298

| $-\Delta H_{298}^0$<br>ккал/моль | Агрегатное<br>состояние<br>Ni (CO) <sub>4</sub>                | Год  | Метод<br>определения  | Автор            | Литературный<br>источник |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------|------|-----------------------|------------------|--------------------------|
| 34,5                             | Газ                                                            | 1936 | Прямое определение    | Монд             | [157]                    |
| 36,3                             | »                                                              | 1936 | Косвенное определение |                  |                          |
| 39,1 ± 39,6<br>44,9 ± 1,0        | Жидк.<br>(V=const)<br>Жидк.<br>(P=const)<br>Жидк.<br>(P=const) | 1958 | Из теплоты сгорания   | Ормонт и Смагина | [166]                    |
| 47,3 ± 1                         |                                                                |      |                       |                  |                          |
| 43,36                            |                                                                |      |                       |                  |                          |
|                                  |                                                                | 1902 | —                     | Митташ           | [150]                    |

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах теплоту образования газообразного карбонила  $\Delta H_{298}^0 = -36 \pm 3,0$  ккал/моль как среднюю из определений различных авторов.

Энтропии и свободные энергии реакции образования газообразного карбонила никеля приведены в табл. 299.

Томлинсон [164] привел уравнение для изобарного потенциала реакции образования карбонила никеля в зависимости от температуры:

$$\Delta Z_T^0 = -31\,972 + 87,92T.$$

## § 28. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

### Восстановление окислов никеля водородом

Глазер [167] нашел следующие температуры (начальные) восстановления окислов никеля водородом. Препарат состава Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>O восстановился уже при 50°С. При восстановлении Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечена начальная температура 188° (Муассан раньше нашел 190°С, Моллер 192—197°С). При 198, 230 и 339°С тот же препарат давал воду — эти температуры приписаны соответственно началу восстановления Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Галло [168] отметил начало восстановления Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 95°С и NiO при 118°С.

Таблица 299

ЭНТРОПИЯ И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ Ni (CO)<sub>4</sub>

| $-\Delta S_{298}^0$<br>кал/моль-град | $-\Delta Z_{298}^0$<br>ккал/моль | Автор                  | Литературный<br>источник |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 99,3                                 | 5,400                            | Спайс, Ставели, Харроу | [154]                    |
| 87,9                                 | 5,800                            | Томлинсон              | [164]                    |

Полное восстановление требует 5 ч при 500°С и 15—17 мин при 700°С (начало восстановления отмечалось по убыли давления в приборе с чувствительностью 1/75 мм рт. ст.). В присутствии влаги начало восстановления лежит при более высокой температуре: 120—122°С. При давлении водяного пара 93 мм начальная температура повышается до 130—135°С и восстановление идет гораздо медленнее.

Константы равновесия для реакции восстановления измеряли Фут и Смит [170], Шодрон [171], Велер и Балы [172], Пиз и Кук [133], Скапский и Дубровский [134], Богацкий [173], Ланге [47].

Ланге показал, что данные Шодрона [171], Велера и Балы [172] менее точны (не учтена термодиффузия и др.); следует взять среднее из результатов, полученных Скапским и Дубровским [134], Пизом и Куком [133] и Богацким [173].

Скапский и Дубровский методом Девиля получили следующие константы (средняя для реакций Ni + H<sub>2</sub>O и NiO + H<sub>2</sub>):

|                |      |      |      |      |     |
|----------------|------|------|------|------|-----|
| t, °C          | 500  | 550  | 600  | 650  | 700 |
| K <sub>p</sub> | 21,6 | 17,3 | 13,4 | 11,7 | 9,8 |

Этим константам соответствует уравнение

$$\lg K = -\frac{4211}{4,571 T} + 0,0578.$$

Богацким [173] экспериментально определены составы равновесных газовых фаз реакции NiO + H<sub>2</sub> ⇌ Ni + H<sub>2</sub>O при температурах 450, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С.

Согласно этим определениям:

|                                             |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| t, °C                                       | 450  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
| K <sub>p</sub> = $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ | 15,2 | 20,3 | 30,2 | 36,0 | 37,4 | 61,5 | 75,9 |

Зависимость константы равновесия изучаемой реакции от температуры удовлетворительно выражается следующей формулой, полученной методом наименьших квадратов:

$$\lg K_p = -\frac{1669}{T} + 2,803.$$

Богацким выведено также уравнение изобарного потенциала реакции восстановления закиси никеля водородом:

$$\Delta Z_T^0 = 4220,666 + 7,60T \lg T - 35,728T + 0,0,826T^2 - 0,0,37T^3.$$

Пиз и Кук [133] динамическим методом измерили константы равновесия реакции восстановления закиси никеля водородом с двух сторон и нашли:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 330 (325 \div 335) \text{ при } 485^\circ\text{C};$$

$$K_p = 240 (230 \div 250) \text{ при } 600^\circ\text{C}.$$

С помощью этих двух величин Пиз и Кук составили упрощенное уравнение для изобарного потенциала реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -3647 - 6,722T.$$

Ланге [47] для реакции  $NiO(тв) + H_2 = Ni(\beta) + H_2O(г)$  приводит следующее уравнение изменения изобарного потенциала реакции:

$$\Delta Z_T^0 = 1620 + 1530T \lg T - 1,50 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,27 \cdot 10^5T^{-1} - 53,80T.$$

Ватанабе [137], комбинируя уравнения для свободных энергий реакций:  $NiO + CO = Ni + CO_2$  (по собственным данным),  $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ ,  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$  получил для реакции  $NiO + H_2 = Ni + H_2O$  уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 329 + 7,60T \lg T + 0,03826T^2 - 0,0375T^3 - 34,13T.$$

По этому уравнению вычислены  $\Delta Z^0$  и  $\lg K_p$ , приведенные в табл. 300.

Полученные величины  $K_p$  близки к числам Пиза и Кука. В японской литературе [177] приведены значения константы равновесия реакции  $NiO + H_2 = Ni + H_2O$  при температурах 250—600°C (табл. 301).

Таблица 300

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
 $NiO + H_2 = Ni + H_2O$  [137]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $-\Delta Z^0$<br>кал/моль | $\lg K_p$ | $K_p$ |
|---------------------|---------------------|---------------------------|-----------|-------|
| 25                  | 298                 | 4172                      | 3,062     | 1150  |
| 450                 | 723                 | 8345                      | 2,525     | 335   |
| 650                 | 873                 | 9570                      | 2,397     | 249,5 |

Таблица 301

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ  
 $NiO + H_2 = Ni + H_2O$  [177]

| Температура, $^\circ\text{C}$ | $\lg K_p$ | $K_p^* = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ |
|-------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 250                           | 2,195     | 156,4                              |
| 300                           | 2,164     | 145,9                              |
| 350                           | 2,139     | 137,8                              |
| 400                           | 2,112     | 129,3                              |
| 450                           | 2,089     | 125,5                              |
| 500                           | 2,065     | 116,0                              |
| 550                           | 2,040     | 109,5                              |
| 600                           | 2,019     | 104,5                              |

\* Подсчитана авторами настоящего справочника.

### Восстановление окислов никеля окисью углерода

Равновесие реакции  $NiO + CO = Ni + CO_2$  изучалось Мейером и Шеффером [174], Шенком и Веселькоком [175], Ватанабе [137], Богацким [173], Фриком и Вейтбректом [48] и Ланге [47].

Мейер и Шеффер пропускали над закисью никеля, нагревавшейся до различных температур в фарфоровой лодочке в трубчатой электрической печи, газ, состоящий из 97,1%  $CO$ , и остаток неизвестного состава 2,9%. После циркуляции при различных температурах над закисью никеля этот газ имел следующий состав:

|                     |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 416  | 625  | 700  | 731  | 936  |
| $CO_2, \%$          | 98,0 | 98,2 | 98,1 | 98,1 | 97,6 |

Таким образом в работе Мейера и Шеффера [174] показано, что ниже  $900^\circ\text{C}$  окись углерода практически полностью переходит в  $CO_2$ , восстанавливая  $NiO$ .

Шенк и Веселькок [175] достигли равновесия, выдерживая металлический никель в атмосфере угольного ангидрида в течение больших промежутков времени при  $900^\circ\text{C}$ . Результаты их исследований представлены в табл. 302.

Таблица 302  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
 $NiO + CO = Ni + CO_2$  [175]

Фрик и Вейтбрект изучали равновесие реакции  $NiO + CO = Ni(\beta) + CO_2$ , достигая его с двух сторон. Авторами учитывалась термодиффузия в интервале  $700-1000^\circ\text{C}$ . Они приводят уравнение константы реакции и среднее значение теплового эффекта реакции:

$$\lg K_p = \frac{2348,96}{T} - 0,0284,$$

$$\Delta H_{cp} = -10736 \text{ кал/моль}.$$

Ватанабе [137] статическим методом измерил константы равновесия при  $663-852^\circ\text{C}$  (табл. 303).

На основании экспериментально определенных констант равновесия реакции  $NiO + CO \rightleftharpoons Ni + CO_2$  Ватанабе составил следующее уравнение свободной энергии этой реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -9771 + 11,77T \lg T - 0,03624T^2 + 0,031T^3 - 33,59T.$$

| Продолжительность, ч | Состав конечной газовой фазы, % |                 | $K_p^* = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ |
|----------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
|                      | CO                              | CO <sub>2</sub> |                                   |
| 71                   | 1,15                            | 38,85           | 85,95                             |
| 45                   | 1,09                            | 98,91           | 90,74                             |
| 96                   | 1,01                            | 98,99           | 98,01                             |
| 69                   | 1,09                            | 98,91           | 90,74                             |
| 53                   | 1,05                            | 98,95           | 94,24                             |
| 72                   | 1,02                            | 98,98           | 97,04                             |
| 66                   | 1,04                            | 98,96           | 95,17                             |

\* Подсчитана авторами настоящего справочника.

Таблица 303

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
 $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  [137]

| Темпера-<br>тура | Состав<br>равновес-<br>ной газо-<br>вой фазы<br>% |       | $K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ | $K_p$<br>вычислен-<br>ное |                                    |
|------------------|---------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
|                  | °C                                                | °K    | CO <sub>2</sub>                               | CO                        |                                    |
|                  |                                                   |       |                                               |                           | по уравнению<br>Ватанабе           |
|                  |                                                   |       |                                               |                           | по прибли-<br>женному<br>уравнению |
| 663              | 936                                               | 99,78 | 0,22                                          | 453,5                     | 456,6                              |
| 716              | 986                                               | 99,70 | 0,30                                          | 332,3                     | 324,3                              |
| 754              | 1027                                              | 99,61 | 0,39                                          | 255,4                     | 259,2                              |
| 793              | 1066                                              | 99,52 | 0,48                                          | 207,3                     | 209,8                              |
| 852              | 1125                                              | 99,37 | 0,63                                          | 157,7                     | 156,5                              |

Полученные опытным путем константы выражаются прос-  
 тым уравнением:

$$\lg K_p = \frac{2590}{T} - 0,1082.$$

Капустинским и Зильберманом [176] изучено равновесие об-  
 ратной реакции окисления никеля угольным ангидридом. Кон-  
 станты равновесия, полученные ими, приведены в табл. 304.

Полученные Капустинским и Зильберманом значения сильно  
 отличаются от данных Ватанабе.

Богацким [173] было изучено равновесие циркуляционным  
 методом. Опыты восстановления закиси никеля смесью окиси  
 углерода и угольного ангидрида и окисления металлического  
 никеля угольным ангидридом проводились при температурах  
 500, 600, 700, 800, 900, 1000 и 1100°С. Полученные им резуль-  
 таты приведены в табл. 305.

Найденная экспериментально зависимость константы равно-  
 весия от температуры удовлетворительно выражается следую-  
 щей формулой, полученной Богацким по методу наименьших  
 квадратов:

$$\lg K_p = \frac{1735,1}{T} + 0,49935.$$

Получены также уравнения изменения теплосодержания и  
 свободной энергии реакции восстановления закиси никеля  
 окисью углерода:

$$\Delta H_T^0 = -5879,334 - 5,11T + 0,03624T^2 - 0,062T^3,$$

Таблица 304

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
 РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 ЗАКИСИ НИКЕЛЯ  
 ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [176]

| Темпе-<br>ратура<br>°C | $K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ | $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ |
|------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 612                    | 0,0172                                        | 58,12                                         |
| 667                    | 0,0217                                        | 46,08                                         |
| 677                    | 0,0211                                        | 47,38                                         |
| 733                    | 0,0269                                        | 37,21                                         |
| 798                    | 0,0358                                        | 27,93                                         |
| 802                    | 0,0345                                        | 28,98                                         |
| 883                    | 0,0467                                        | 21,37                                         |
| 943                    | 0,0521                                        | 19,20                                         |

\* Пересчитано авторами на-  
 стоящего справочника.

$$\Delta Z_T^0 = -5879,334 - 11,77T \lg T - 36,268T - 0,03624T^2 + 0,062T^3.$$

Ланге [47], используя данные Ватанабе [137], Фрика и Вейт-  
 бректа [48], Шенке и Веселькока [175], получил уравнение изме-  
 нения изобарного потенциала реакции  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni}(\beta) +$   
 $+ \text{CO}_2$ :

$$\Delta Z_T^0 = -10000 + 7,56T \lg T - 1,29 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,42 \cdot 10^5 T^{-1} - 22,58T$$

и привел значения константы реакции:

|                     |       |       |      |      |
|---------------------|-------|-------|------|------|
| $T, ^\circ\text{K}$ | 1044  | 1062  | 1158 | 1289 |
| $K_p$               | 166,8 | 153,3 | 99,3 | 62,5 |

Таблица 305

ЗНАЧЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ  
 РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ  
 НИКЕЛЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [173]

| Температура |      | Состав рав-<br>новесной га-<br>зовой фазы, % |      | $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ | $K_p$ вычислен-<br>ная по урав-<br>нению |
|-------------|------|----------------------------------------------|------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|
| °C          | °K   | CO <sub>2</sub>                              | CO   |                                               |                                          |
| 500         | 773  | 99,82                                        | 0,18 | 554,6                                         | 554,5                                    |
| 600         | 873  | 99,68                                        | 0,32 | 310,8                                         | 304,9                                    |
| 700         | 973  | 99,48                                        | 0,52 | 192,7                                         | 189,5                                    |
| 800         | 1073 | 99,24                                        | 0,76 | 130,9                                         | 128,2                                    |
| 900         | 1173 | 98,98                                        | 1,02 | 96,95                                         | 93,7                                     |
| 1000        | 1273 | 98,66                                        | 1,34 | 73,87                                         | 71,8                                     |
| 1100        | 1373 | 98,28                                        | 1,72 | 57,2                                          | 57,4                                     |

Таблица 306

ЗАВИСИМОСТЬ  $K_p$   
 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ  
 $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  [177]

| Темпера-<br>тура, °C | $\lg K_p$ | $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ |
|----------------------|-----------|-----------------------------------------------|
| 250                  | 4,520     | 33100                                         |
| 300                  | 4,127     | 13240                                         |
| 350                  | 3,799     | 6300                                          |
| 400                  | 3,521     | 3310                                          |
| 450                  | 3,277     | 1890                                          |
| 500                  | 3,066     | 1160                                          |
| 550                  | 2,882     | 760                                           |
| 600                  | 2,720     | 524                                           |

\* Подсчитано авторами на-  
 стоящего справочника.

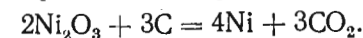
В японской литературе [177] приводятся значения константы  
 равновесия реакции  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  при температурах  
 250—600°С (табл. 306).

Экспериментальные данные хорошо выражаются уравнением

$$\lg K_p = \frac{2348,96}{T} + 0,0284.$$

Восстановление окислов никеля углеродом

Восстановление происходит по реакции



При нагревании смеси  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и С не обнаруживается никаких  
 скачков или замедлений, несмотря на то, что восстановление

идет между 620 и 820°C с образованием NiO, может быть вследствие того, что тепловой эффект реакции очень мал:

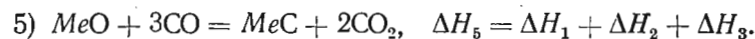
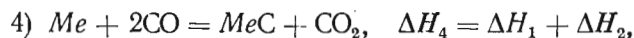
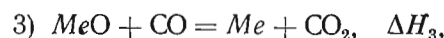
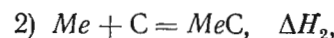
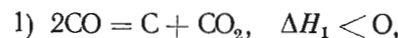


При нагревании NiO + C реакция (эндотермическая) протекает гладко и без остановок. Очевидно, она идет медленно, и протекает в пределах 625—825°C.

#### Система Ni—C—O

Соображения общего порядка приводят к возможности схематически изобразить вероятный вид диаграммы равновесия этой системы [174].

В системе Me—C—O (см. рисунок) с одним окислом и одним карбидом мы имеем следующие реакции [87]:



Для констант равновесия этих пяти реакций при  $P = \text{const}$  имеются уравнения ( $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}} - P_{\text{CO}}$ ):

$$1) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{\Delta H_1}{RT^2} dT,$$

откуда

$$\left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_1 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{2P - P_{\text{CO}}} \left( -\frac{\Delta H_1}{RT^2} \right);$$

$$3) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{\Delta H_3}{RT^2} dT$$

$$\left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_3 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{P} \left( -\frac{\Delta H_3}{RT^2} \right);$$

$$4) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{\Delta H_4}{RT^2} dT,$$

$$\left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_4 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{2P - P_{\text{CO}}} \left( -\frac{\Delta H_4}{RT^2} \right);$$

$$5) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^3} = \frac{\Delta H_5}{RT^2} dT,$$

$$\left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_5 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{3P - P_{\text{CO}}} \left( -\frac{\Delta H_5}{RT^2} \right).$$

Пусть газовая смесь имеет состав  $\text{CO}_x$ , т. е. состоит из  $(x-1)$  частей  $\text{CO}_2$  и  $(2-x)$  частей  $\text{CO}$ . Для  $x$  имеется условие  $1 \leq x \leq 2$ . Тогда  $P_{\text{CO}} = (2-x)p$  и  $P_{\text{CO}_2} = (x-1)p$ ;  $p - P_{\text{CO}} = (x-1)p$ ;  $2p - p_{\text{CO}} = xp$ .

Заменяя парциальные давления в уравнениях (1—5), получаем

$$1) \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_1 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} (x+1)P \left( -\frac{\Delta H_1}{RT^2} \right);$$

$$3) \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_3 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} x(x+1)P \left( -\frac{\Delta H_3}{RT^2} \right);$$

$$4) \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_4 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} (x+1)P \left( -\frac{\Delta H_4}{RT^2} \right);$$

$$5) \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_5 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} xP \left( -\frac{\Delta H_5}{RT^2} \right).$$

Сравнивая правые части уравнений, мы видим, что легко установить следующие правила для левых частей, т. е. наклонов кривых ( $P_{\text{CO}} - T$ ) при постоянном  $p$ .

Примем  $\Delta H_2$  положительным, тогда в точке пересечения всех пяти кривых (соответствующей инвариантной системе из пяти фаз Me, MeO, MeC, C и газ) мы имеем определенные общие для всех кривых значения  $P_{\text{CO}}$  и  $p$ , для наклонов же кривых имеем ( $x$  положительно):

$$1) \left( \frac{dP}{dT} \right)_4 > \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_1;$$

$$2) x(x+1)(-\Delta H_3) - x(-\Delta H_5) = x[x(-\Delta H_5) - (x+1)(-\Delta H_4)]$$

или

$$\left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_3 - \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_5 = x \left[ \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_5 - \left( \frac{dP_{\text{CO}}}{dT} \right)_4 \right],$$

а так как  $x$  положительно, то производные по всей величине располагаются в таком порядке:

$$\left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_3 > \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_5 > \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_4$$

или в обратном порядке:

$$\left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_3 < \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_5 < \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_4.$$

Комбинируя условия 1 и 2, получаем следующие четыре возможных распределения производных 1, 3, 4 и 5 по величине 4153, 4513, 4531 и 3541.

Соответствующие условия для теплот реакций будут:

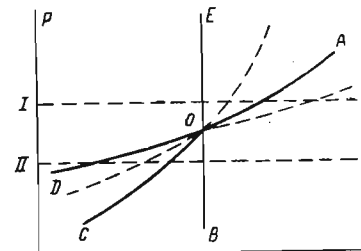
- 1)  $-\Delta H_1 + x\Delta H_2 > -x\Delta H_3$ ,
- 2)  $-\Delta H_1 > -x\Delta H_3 > -\Delta H_1 + x\Delta H_2$ ,
- 3)  $-\Delta H_1 - \Delta H_2 > -x\Delta H_3$ ,
- 4)  $-x\Delta H_3 > -\Delta H_1 - \Delta H_2$ .

Для системы  $Ni-C-O$  имеем следующие тепловые эффекты  $-\Delta H_1 = 42\,100$  (из данных Мейера и Шеффера);  $-\Delta H_2 = 7400$  [оценка Мейера и Шеффера из данных для реакции  $Ni + 2CO = NiC(?) + CO_2$ ];  $-\Delta H_3 = 10\,100$  (из теплот образования  $NiO$  и горения  $CO$ ). Эти величины удовлетворяют первому из четырех выше выведенных условий. При этом приходится предположить, что последняя величина, относящаяся к комнатной температуре ( $-\Delta H_3$ ), не изменится заметно при переходе к температуре пятерной точки ( $\sim 420^\circ C$ ), к которой относится  $-\Delta H_1$  и  $-\Delta H_2$ . Впрочем изменение  $-\Delta H_3$  с температурой, необходимое для нарушения неравенства (1), должно быть очень велико. Найденным условиям удовлетворяет схематическая диаграмма системы  $Ni-C-O$ .

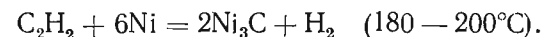
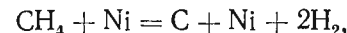
Разрезы предлагаемой диаграммы при постоянных давлениях (I — большем и II — меньшем, чем давление пятерной точки) изображены на рисунке и позволяют решить вопрос о том, больше или меньше атмосферного давление пятерной точки.

Сопоставляем величины процентов  $CO$  для 3-й и 4-й реакций при  $p = 1$  ат. Для 3-й реакции [174] имеем при  $936^\circ C < 2,4\%$   $CO$ , переходя к  $420^\circ C$  (при  $\Delta H_3 = 10\,100$ ), получаем  $\ll 0,1\%$   $CO$ . Для 4-й реакции имеем при  $420^\circ C$  по данным тех же авторов  $0,7\%$   $CO$ . Отсюда ясно, что кривая  $Me-MeO$  — газ лежит при атмосферном давлении ниже, чем кривые  $Me-MeC$  — газ и  $Me-C$  — газ, пересекающиеся в пятерной точке, т. е. пятерная точка лежит при давлении, значительно превышающем атмосферное.

Вероятный вид диаграммы равновесия  $P-T$  в системе  $Me-C-O$ , по Мейеру и Шефферу [175]. Линии  $OA$ ,  $OB$ ,  $OC$ ,  $OD$  и  $OE$  изображают равновесие между  $Me$ ,  $MeO$ ,  $C$  и газом;  $Me$ ,  $MeC$ ,  $C$  и газом;  $Me$ ,  $MeC$  и  $MeO$ ;  $MeC$ ,  $MeO$ ,  $C$  и газом и  $Me$ ,  $MeO$ ,  $C$  и газ соответственно



Было найдено, что при воздействии окиси углерода на металлический никель ниже температуры разложения  $Ni_3C$  образуется этот последний с избытком углерода, равным  $6,4\%$  от стехиометрического, причем плотность и решетка чистого  $Ni_3C$  сохраняются. Изучены также реакции:

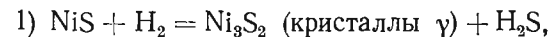


#### Восстановление $NiS$ водородом

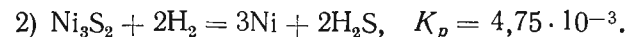
Еллинек и Цаковский [93] обычным динамическим методом нашли константы восстановления при  $515$  и  $630^\circ C$ , соответственно равными  $K_{515^\circ C} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 8,06 \cdot 10^{-2}$  и  $K_{630^\circ C} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 4,3 \cdot 10^{-2}$ .

По мнению авторов, первая константа соответствует переходу  $NiS$  в более бедный серой сульфид  $Ni_6S_5$  или  $Ni_3S_2$ . При  $630^\circ C$  происходит переход от этого сульфида к металлическому никелю, который найден в лодочке после опытов. Этим можно объяснить понижение константы при повышении температуры.

Булгакова и Герасимов [178] измеряли тем же методом равновесие  $NiS + H_2$  при  $685$  и  $800^\circ C$ . При  $685^\circ C$  отмечены две величины констант, отвечающие реакциям:

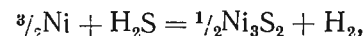


$$K_p = 9,6 \cdot 10^{-3};$$

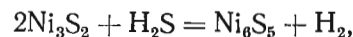


При  $800^\circ C$  не удалось добиться постоянной величины  $K_p$ .

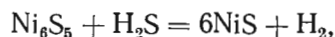
Позднее Розенквист [89] изучил взаимодействие никеля и его сульфидов с сероводородом и дал выражения для изобарного потенциала реакций:



$$\Delta Z_T^0 = -18\,040 + 7,70T, \quad (400 - 535^\circ\text{C});$$



$$\Delta Z_T^0 = -3050 + 1,85T, \quad (400 - 525^\circ\text{C});$$

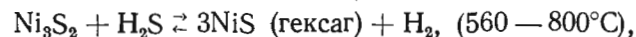


$$\Delta Z_T^0 = -5220 + 3,46T, \quad (400 - 560^\circ\text{C}).$$

Лаффит [179], изучая статическим методом равновесие



и



установил, что при  $560^\circ\text{C}$   $\text{Ni}_6\text{S}_5$  превращается в  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ .

#### Восстановление NiS окисью углерода

Изучение реакции  $\text{NiS} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{COS}$  затруднено тем обстоятельством, что получающийся металлический никель является катализатором для реакции распада CO на  $\text{CO}_2$  и C.

Таблица 307  
КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ  
ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

| Температура |      | $K_p = \frac{P_{\text{COS}}}{P_{\text{CO}}}$ | Твердая фаза                                 |
|-------------|------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| °C          | °K   |                                              |                                              |
| 700         | 973  | $1,2 \cdot 10^{-3}$                          | $\text{NiS} + \text{Ni}_3\text{S}_2(\gamma)$ |
| 1060        | 1333 | $0,69 \cdot 10^{-3}$                         | $\text{Ni(тв)} + \text{расплав}$             |
| 1200        | 1473 | $0,8 \cdot 10^{-3}$                          | $\text{Ni(тв)} + \text{расплав}$             |

Исследования Герасимова и Булгаковой [178] показали, что в условиях опыта (пропускание CO над NiS) реакция идет очень медленно, и количество  $\text{CO}_2$  во много раз меньше равновесного. Если считать, что между неразложившейся окисью углерода и NiS достигается равновесие, то получаются следующие величины констант равновесия (табл. 307).

#### Восстановление $\text{NiCl}_2$ водородом

Реакция  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$  изучалась в работах Берже и Крю [112], Еллинека и Улота [115], Сано [108], Фихте [102], Щукарева, Толмачевой, Оранской [109].

В первой работе, проводимой статистическим методом, измеряли изменение объема при реакции и вычисляли концентрацию хлористого водорода и константу  $K_p$ . Опыты проводили

при температурах  $209 - 435^\circ\text{C}$ , общее давление  $30 - 700$  мм рт. ст., равновесие достигалось с обеих сторон. Средние величины приведены в табл. 308.

Таблица 308

$K_p$  РЕАКЦИИ  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$ , ПО БЕРЖЕ И КРЮ [112]

| Температура<br>°C | $K_p$  | $\lg K_p$ | Температура,<br>°C | $K_p$ | $\lg K_p$ |
|-------------------|--------|-----------|--------------------|-------|-----------|
| 310               | 0,0067 | -2,174    | 395                | 0,159 | -0,7986   |
| 340               | 0,023  | -1,638    | 445                | 0,884 | -0,0535   |

Еллинек и Уолт [115] определили константу равновесия динамическим методом. Их результаты представлены в табл. 309.

Таблица 309

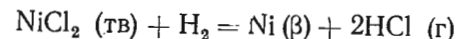
$K_p$  РЕАКЦИИ  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$ , ПО ЕЛЛИНЕКУ И УЛОТУ

| Температура |     | $\lg K_p$ | $K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$ | $\Delta Z_T^0$ , ккал/моль                                                                                                  |
|-------------|-----|-----------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| °C          | °K  |           |                                                 |                                                                                                                             |
| 300         | 573 | -2,574    | 0,00267                                         | -88,9900 Реакция<br>$\text{NiCl}_2(\text{тв}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}(\alpha) + 2\text{HCl}(\text{г})$<br>-90,20 |
| 350         | 623 | -1,398    | 0,0400                                          | -64,62. Реакция $\text{NiCl}_2(\text{тв}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}(\beta) + 2\text{HCl}(\text{г})$                |
| 450         | 723 | -0,136    | 0,731                                           |                                                                                                                             |

Данные Еллинека и Уолта удовлетворительно совпадают с данными Берже и Крю и описываются уравнением

$$\lg K_p = -\frac{29\,642}{4,571T} + 1,75 \lg T + \frac{0,006}{4,571} T^2 + 3,93.$$

Сано [108] изучал равновесие реакции



при температурах  $661 - 762^\circ\text{K}$ . Полученные им результаты представлены в табл. 310.

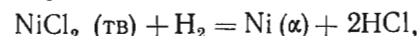
Таблица 310

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДА  
НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ ПО ДАННЫМ САНО [108]

| Температура |     | $\lg K_p$ | $K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$ | $\Delta Z_T^*$<br>ккал/моль |
|-------------|-----|-----------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| °C          | °K  |           |                                                 |                             |
| 338         | 661 | -0,8016   | 0,158                                           | +24,20                      |
| 436         | 709 | -0,1783   | 0,663                                           | +57,50                      |
| 465         | 738 | +0,1985   | 1,58                                            | -66,90                      |
| 487         | 760 | +0,4141   | 2,597                                           | -143,0                      |
| 489         | 762 | +0,4345   | 2,72                                            | -151,0                      |

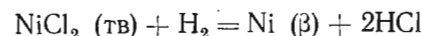
\* Подсчитано авторами настоящего справочника.

Фихте, используя в основном данные Сано, приводит следующие уравнения изменения изобарного потенциала реакций восстановления хлористого никеля водородом:



$$\Delta Z_T^0 = 33\,020 + 16,29T \lg T - 2,93 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 89,72T$$

и для реакции



$$\Delta Z_T^0 = 31\,430 + 7,40T \lg T + 0,45 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,5 \cdot 10^5 T^{-1} - 65,24T.$$

Щукарев, Толмачева и Оранская [109] определяли реакцию восстановления хлорида никеля водородом циркуляционным методом при температурах 300—550°C. Их данные приведены в табл. 311.

Таблица 311

ЗАВИСИМОСТЬ  $K$  РЕАКЦИИ  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [109]

| Температура |     | $\lg K_p$ | $K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$ | $\Delta Z$<br>ккал/моль |
|-------------|-----|-----------|-------------------------------------------------|-------------------------|
| °C          | °K  |           |                                                 |                         |
| 300         | 573 | -1,88     | 0,013                                           | +4929                   |
| 350         | 623 | -1,11     | $0,078 \pm 0,005$                               | +3163                   |
| 420         | 693 | -0,23     | $0,59 \pm 0,01$                                 | +725                    |
| 450         | 723 | +0,09     | 1,23                                            | -298                    |
| 470         | 743 | +0,30     | 2,00                                            | -1020                   |
| 500         | 773 | +0,60     | $4,00 \pm 0,07$                                 | -2129                   |
| 550         | 823 | +0,99     | 9,8                                             | -3703                   |

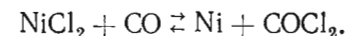
Авторами [109] получены значения энтальпии и энтропии реакции в интервале 480—550°C, соответственно равные +25,14 ккал/моль и +35,2 э. е.

Бюсси [79] вывел уравнение изобарного потенциала для реакции  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{Ni} (\text{тв}) + 2\text{HCl} (\text{г})$  в интервале температур 298—1260°K:

$$\Delta Z_T^0 = 29075 + 6,15T \lg T - 58,53T, (\pm 0,8 \text{ ккал/моль}).$$

Восстановление  $\text{NiCl}_2$  окисью углерода

Балладен, Ноли и Соммарива [180] динамическим путем изучили равновесие реакции



Значения констант  $K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}}}$  при 450, 500 и 550°C

приведены в табл. 312.

Таблица 312

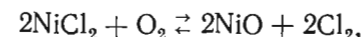
$K_p$  РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ  
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА, ПО ДАННЫМ [180]

| Температура |     | $K_p$ | $\Delta Z_T^0$<br>ккал/моль | $\lg K_p$ | $\lg P_{\text{Cl}_2}$ |
|-------------|-----|-------|-----------------------------|-----------|-----------------------|
| °C          | °K  |       |                             |           |                       |
| 450         | 723 | 0,29  | +1782                       | 1,4624    | 2,698                 |
| 500         | 773 | 0,79  | +362                        | 1,8976    | 1,666                 |
| 550         | 823 | 1,12  | -185,3                      | 0,04922   | 2,286                 |

При сопоставлении этих констант с константами диссоциации фосгена получаются невероятные значения констант диссоциации хлористого никеля. Белладен с сотрудниками объясняют это тем, что, вероятно, изучаемая реакция протекает более сложно.

Окисление  $\text{NiCl}_2$

Окисление хлорида никеля было изучено Еллинеком и Рудатом [113] обычным динамическим методом и Смирновым и Тихоновым [181] циркуляционным методом. Реакция идет по уравнению



минуя стадию образования оксихлоридов.

Константа равновесия реакции  $K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}}$  определена для температур 400, 450, 500, 550, 600 и 650°C (табл. 313).

Таблица 313

ЗАВИСИМОСТЬ  $K_p$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ  $\text{NiCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NiO} + 2\text{Cl}_2$ 

| Температура |     | По Еллинеку, Рудату |                      | По Смирнову, Тихонову |                      |
|-------------|-----|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| °C          | °K  | $\lg K_p$           | $K_p$                | $\lg K_p$             | $K_p$                |
| 400         | 673 | $\bar{6},23045$     | 0,0 <sub>5</sub> 17  | $\bar{5},35603$       | 0,0 <sub>4</sub> 227 |
| 450         | 723 | $\bar{5},91169$     | 0,0 <sub>4</sub> 816 | $\bar{4},31175$       | 0,0 <sub>3</sub> 205 |
| 500         | 773 | $\bar{4},93952$     | 0,0 <sub>3</sub> 87  | $\bar{3},06446$       | 0,00116              |
| 550         | 823 | $\bar{3},45332$     | 0,0 <sub>2</sub> 284 | $\bar{3},72754$       | 0,00534              |
| 600         | 873 | $\bar{2},00860$     | 0,0102               | $\bar{2},30103$       | 0,0200               |
| 650         | 923 | $\bar{2},55267$     | 0,0357               | $\bar{2},78533$       | 0,0610               |

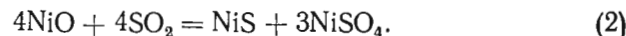
Следует предпочесть данные Смирнова и Тихонова [181], где устранена термодиффузия.

Смирнов и Тихонов предлагают уравнение зависимости константы равновесия реакции окисления хлорида никеля от температуры в интервале температур 400—650°С:

$$\lg K_p = -\frac{8750}{T} + 8,32.$$

#### Окисление сульфида никеля

Изучению равновесия в системе  $\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$  посвящена работа Шенка и Рауба [182], изучивших статическим методом равновесие реакций:



Реакция взаимодействия  $\text{NiO}$  и  $\text{NiS}$ , обратная первой, отмечена Гессе [183], который нашел, что реакция начинается выше 1400°С; чистый никель не удается получить даже при 1700°С — остается до 8% S. Шенк и Рауб отметили начало взаимодействия  $\text{Ni}$  с  $\text{SO}_2$  при 500°С, причем при 550°С никель и в течение восьми дней полностью переходит в смесь  $\text{NiO} + \text{NiS}$  (при атмосферном давлении  $\text{SO}_2$ ). Обратное разложение  $\text{NiO} + \text{NiS}$  заметно при 480—490°С. Равновесное давление устанавливается точно и быстро (меньше 2 ч) и воспроизводится для разных образцов.

Таблица 314

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ  
ОКИСЛЕНИЯ  $\text{NiS}$ 

| Температура, °C | $P$ , мм рт. ст. | Температура, °C | $P$ , мм рт. ст. |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| 492             | 2,5              | 592             | 55,7             |
| 512             | 3,7              | 612             | 135              |
| 532             | 5,2              | 623             | 221              |
| 552             | 9,1              | 631             | 308              |
| 563             | 17               | 641             | 413              |
| 572             | 24               | 655             | 739              |

Эти величины  $p$  достигаются только при больших исходных отношениях  $\text{SO}_2 : \text{Ni}$ . При меньших количествах  $\text{SO}_2$  значения давления совпадает с величинами, приведенными в табл. 314, лишь при низких температурах, при более высоких температурах они не достигают прежних величин и дают кривые, зависящие от первоначального отношения  $\text{SO}_2 : \text{Ni}$ . По-видимому, при недостатке  $\text{SO}_2$  образуются не  $\text{Ni}$ , а смешанные кристаллы  $\gamma$ -сульфиды, т. е. фаза переменной концентрации.

В первом случае имеются три фазы:  $\text{NiS}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (фаза  $\gamma$ ), всего вместе с паром четыре фазы и это трехкомпонентная система унивариантна, т. е. каждой температуре соответствует определенная упругость пара.

При недостатке  $\text{SO}_2$  образуются всего две твердые фазы  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (фаза  $\gamma$ ) и система бивариантна. В зависимости от исходных количеств состав  $\gamma$ -фазы будет различным и соответственно изменяется упругость диссоциации.

Полное обессеривание смеси  $\text{NiS} + \text{NiO}$  невозможно, так как над образующимися  $\gamma$ -кристаллами при отведении  $\text{SO}_2$  давление диссоциации падает до очень малой величины, соответствующей моновариантной системе  $\text{Ni}-\text{NiO}-\gamma$ -кристаллы, насыщенные  $\text{Ni}$ , т. е. имеющей состав, отвечающий пограничной кривой между полем  $\gamma$ -фазы и гетерогенным полем ( $\beta + \gamma$ ) (см. диаграмму системы  $\text{Ni}-\text{S}$ ).

При 632 и 592°С были проведены измерения по методу изотермического расщепления, т. е. из препарата постепенно удалялись измеряемые количества  $\text{SO}_2$  и определялось давление. Первоначальное содержание серы 50% (атомн.) при расчете на смесь, за вычетом содержания  $\text{NiO}$ . При содержании S, равном 43,8 и 44,4% (атомн.) соответственно, давление, до тех пор бывшее постоянным, начинает падать; по-видимому,  $\text{NiS}$  исчезает и образуются смешанные кристаллы переменного состава.

Давления  $\text{SO}_2$  в той области, где они постоянны, при данной температуре для реакции (1) выражаются уравнением

$$\lg P = -\frac{61700}{4,571T} + 14,53.$$

При  $T = 690^\circ \text{K}$  ( $t = 420^\circ \text{C}$ ) прямая  $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  имеет небольшой излом, видимо, соответствующий появлению новой фазы, может быть  $\text{Ni}_6\text{S}_5$ .

Для реакции  $\text{NiS} + 2\text{NiO} = 3\text{Ni} + \text{SO}_2$  теплота, вычисляемая из калориметрических данных, равна 62 100 кал — близка по величине к теплоте, получаемой при реакции (1).

При более высоких давлениях  $\text{SO}_2$  устанавливается равновесие:  $4\text{NiO} + 4\text{SO}_2 = \text{NiS} + 3\text{NiSO}_4$ .

Измеренные давления  $\text{SO}_2$  для этой реакции отвечают уравнению

$$\lg P = -\frac{44\,950}{4,571T} + 12,98.$$

## Глава V

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### § 29. ВИСМУТ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ( $M = 208,980$ ) [1]

##### Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

Кристаллическая структура висмута. Коген и Мосвелд [6] дилатометрически нашли точку превращения при  $75^\circ \text{C}$ :  $\text{Bi}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Bi}(\beta)$ . Коген нашел также точки превращения при 81 и  $90^\circ \text{C}$  у различных по термической обработке образцов.

Вюршмидт [7] подтвердил температуру превращения  $75^\circ \text{C}$  дилатометрическими измерениями над амальгамами и нашел также, что при распылении  $\text{Bi}$  переходит в  $\beta$ -модификацию.

Хедвалль, Гедин и Андерсон [8] нашли, что скорость взаимодействия  $\text{Bi}$  с  $\text{HNO}_3$  резко возрастает при  $75^\circ \text{C}$ . Енеке [9] отмечает превращение при  $112\text{—}135^\circ \text{C}$ . Ряд авторов опровергает наличие точек превращения. Измерения электропроводности (Боре-лиус и Линд [10]) и теплосодержания (Вюст, Майтен, Дюрер [11]) дают плавные кривые вплоть до точки плавления.

Друкер [12] измерял отношения температурного коэффициента электропроводности и теплоемкости и нашел три максимума — при 75, 110 и  $150^\circ \text{C}$ , соответствующие точкам превращения, найденным Когеном ( $75^\circ \text{C}$ ) и Енеке.

Однако последующие исследования показали, что отмечавшиеся точки перехода обусловлены внутренними напряжениями, а аномалия свойств висмута в интервале  $75\text{—}112^\circ$  связана с его рекристаллизацией. М. П. Славинский [13] приводит данные, показывающие, что при обычном давлении полиморфные превращения у висмута отсутствуют.

С повышением давления висмут испытывает полиморфные превращения как при повышенных, так и при комнатных температурах [14—17]. Банди [18], исследуя фазовую диаграмму  $\text{Bi}$  при давлениях до  $130\,000 \text{ кг/см}^2$  и температурах до  $500^\circ \text{C}$ , установил восемь модификаций висмута. Дальнейшее уточнение фазовой

диаграммы висмута произведено Е. Г. Понятовским [19], Н. Б. Брандт и Н. И. Гинзбург [167], Г. Х. Пановой, С. С. Секаем, Л. Ф. Верещагиным [168], А. И. Хитаровым [169].

Для устойчивой модификации [1, 2, 3] тип структуры  $A7$ , пространственная группа  $R\bar{3}m$  или  $D_{3d}^5$  (ромбоэдрическая, типа мышьяка), количество атомов в элементарной ячейке 6.

Параметры решетки при различных температурах:

| $t, ^\circ\text{C}$ | $a, kX$ | $\alpha$         |
|---------------------|---------|------------------|
| 18,5                | 4,7356  | $57^\circ 14,2'$ |
| 25,0                | 4,7364  | $57^\circ 14,2'$ |

При  $25^\circ\text{C}$  атомный параметр равен  $0,237 kX$ , кратчайшее расстояние между атомами одного слоя  $3,10 kX$ , разных слоев  $3,47 kX$ .

Для неустойчивой модификации [1, 3, 4, 5] тип структуры — гексагональная  $A7$ , пространственная группа  $D_{3d}^5$ , количество атомов в элементарной ячейке 6.

Параметры решетки при  $25^\circ\text{C}$ ,  $kX$ :  $a = 4,5367$ ,  $c = 11,8383$ ,  $c/a = 2,6095$ .

Таким образом, в этом вопросе существует явное противоречие: структуры установлены, а полиморфизм отрицается.

Плотность висмута. Величины плотности твердого и жидкого висмута, полученные различными исследователями, представлены соответственно в табл. 315 и 316.

Таблица 315

## ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО ВИСМУТА

| Плотность $g/cm^3$ | Температура $^\circ\text{C}$ | Модификация, вид, состояние                           | Год  | Литературный источник |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|------|-----------------------|
| 9,867              | 18                           | Совершенно чистый                                     | 1898 | [23]                  |
| 9,78               | 18                           | с 0,03% Sb                                            | 1900 | [24]                  |
| 9,78143            | 20                           | Перегнанный в вакууме                                 | 1902 | [25]                  |
| 10,46              | —190                         | Химически чистый                                      | 1903 | [26]                  |
| 9,66               | 22                           |                                                       |      |                       |
| 9,8522             | 16                           | Проволока прессованная                                | 1903 | [27]                  |
| 9,8354             | 16                           | Проволока отожженная                                  |      |                       |
| 9,785              | 19                           | Чистейший                                             | 1908 | [28]                  |
| 9,81934            | 23,1                         | Химически чистый [26]                                 | 1910 | [29]                  |
| 9,806              | 25                           | Технический                                           | 1919 | [30]                  |
| 10,055             | 18,5                         | Перегнанный в вакууме [25] и превращенный в проволоку | 1920 | [31]                  |
| 9,83               | 20                           | Монокристалл                                          | 1931 | [22]                  |
| 9,8                | 20                           | Усредненные данные                                    | 1961 | [186]                 |
| 9,74               | 271                          |                                                       |      |                       |

Таблица 316

## ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО ВИСМУТА

| Плотность $g/cm^3$ | Температура $^\circ\text{C}$ | Год  | Литературный источник | Плотность $g/cm^3$ | Температура $^\circ\text{C}$ | Год  | Литературный источник |
|--------------------|------------------------------|------|-----------------------|--------------------|------------------------------|------|-----------------------|
| 10,067             | Точка плавления              | 1961 | [199]                 | 9,75               | 500                          | 1922 | [34]                  |
| 10,064             |                              | 1890 | [32]                  | 9,63               | 600                          |      |                       |
| 10,07              |                              | 1961 | [186]                 | 9,51               | 700                          |      |                       |
| 10,03              | 300                          | 1960 | [21]                  | 9,40               | 800                          | 1960 | [21]                  |
| 9,87               | 400                          | 1914 | [33]                  | 9,20               | 960                          | 1961 | [186]                 |

Данные по плотности висмута при комнатной температуре, рекомендуемые в различных справочниках [1, 13, 20, 21, 199], колеблются в пределах  $9,747$ — $9,840 g/cm^3$ . Славинский [13] приводит следующие цифры, характеризующие плотность жидкого висмута при различных температурах:

|                     |       |      |      |      |      |       |
|---------------------|-------|------|------|------|------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 271   | 320  | 365  | 426  | 472  | 600   |
| $d, g/cm^3$         | 10,07 | 10,0 | 9,95 | 9,88 | 9,82 | 9,430 |

Расхождение между цифровыми значениями плотности жидкого висмута, полученными различными исследователями, не изменяет принципиально хода кривой зависимости плотности  $\rho_l(t)$  от температуры: плотность проходит через максимум вблизи точки плавления и закономерно понижается при дальнейшем повышении температур.

Страус и Ричардс [207] на основе своих опытных данных составили уравнение зависимости плотности жидкого висмута от температуры в интервале  $400$ — $800^\circ\text{C}$ :

$$d = 10,3940 - 1,2361 \cdot 10^{-3}T.$$

Коэффициент термического расширения висмута. Коэффициент линейного расширения висмута в направлении тригональной оси, согласно [13], при температурах  $0$ — $260^\circ\text{C}$  составляет  $(11,8$ — $12,2) \times 10^{-6}$  и с повышением давления уменьшается. В справочнике [20] при  $20^\circ\text{C}$  рекомендуется величина коэффициента линейного расширения  $13,45 \times 10^{-6}$ .

О коэффициенте линейного расширения монокристалла висмута см. в работе [37].

Коэффициент объемного расширения жидкого висмута, согласно [13], в интервале температур  $300$ — $800^\circ\text{C}$  составляет  $12,6 \times 10^{-6}$ .

Чиркин [222] для чистого висмута рекомендует следующие значения коэффициента линейного расширения  $\alpha$ :

|                                     |                |        |
|-------------------------------------|----------------|--------|
| $t, ^\circ\text{C}$                 | От -185 до -15 | 20—100 |
| $\alpha \times 10^6, 1/\text{град}$ | 13,0           | 13,4   |

Поверхностное натяжение висмута. Величины поверхностного натяжения висмута, определенные при различных условиях [38], приведены в табл. 317.

Таблица 317

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВИСМУТА

| Температура<br>$^\circ\text{C}$ | $\sigma$<br>$\text{эрг/см}^2$ | $\frac{d\sigma}{dt}$                                              | Условия определения                                               | Литературный источник |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 340—472                         | 378                           | $-0,063 (t - 269)$                                                | Атмосфера $\text{H}_2$ . Максимальное давление в капле            | [39]                  |
| 300                             | 368                           | От 0,042 при $270^\circ\text{C}$ до 0,064 при $500^\circ\text{C}$ | Вакуум. Максимальное давление в капле                             | [40]                  |
| 300                             | 388                           | $-0,073$                                                          | Атмосфера $\text{H}_2$ . Максимальное давление в газовом пузырьке | [41]                  |
| 583                             | 354                           | —                                                                 | То же                                                             | [42]                  |
| 700÷850                         | 346                           | —                                                                 | Атмосфера $\text{CO}_2$ . Капиллярное поднятие                    | [43]                  |
| 280                             | 392                           | —                                                                 | Атмосфера $\text{H}_2$ . Отрыв кольца                             | [44]                  |
| 340                             | 384                           | —                                                                 | То же                                                             | [44]                  |
| На 50—80° выше $t$ плавления    | $380 \pm 10$                  | —                                                                 | Максимальное давление в пузырьке                                  | [197]                 |
| Рекомендуемые величины          |                               |                                                                   |                                                                   |                       |
| 300                             | 376                           | —                                                                 | —                                                                 | [186]                 |
| 500                             | 363                           |                                                                   |                                                                   |                       |
| 780                             | 344                           |                                                                   |                                                                   |                       |

Температура плавления висмута. Данные измерений температуры плавления висмута различными авторами приведены в табл. 318.

Таблица 318

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВИСМУТА

| Температура      |                  | Год  | Литературный источник | Температура            |                  | Год  | Литературный источник |
|------------------|------------------|------|-----------------------|------------------------|------------------|------|-----------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |      |                       | $^\circ\text{C}$       | $^\circ\text{K}$ |      |                       |
| 271,5            | 544,7            | 1890 | [32]                  | $271 \pm 0,15$         | $544,2 \pm 0,15$ | 1916 | [55]                  |
| 269,2            | 542,4            | 1899 | [45]                  | 271                    | 544,2            | 1920 | [56]                  |
| 268              | 541,2            | 1904 | [46]                  | 270,5                  | 543,7            | 1922 | [57]                  |
| 269              | 542,2            | 1905 | [47]                  | 269                    | 542,2            | 1926 | [58]                  |
| 269              | 542,2            | 1906 | [48]                  | 271,3                  | 544,5            | 1950 | [59]                  |
| 269,2            | 542,4            | 1907 | [49]                  | Рекомендуемые величины |                  |      |                       |
| 271,5            | 544,7            | 1908 | [50]                  | 271                    | —                | —    | [186]                 |
| 270              | 543,2            | 1911 | [51]                  | 271,3                  | —                | —    | [143]                 |
| 271              | 544,2            | 1912 | [52]                  | —                      | 544,5            | —    | [144]                 |
| 272              | 545,2            | 1913 | [53]                  | 271,0                  | 544,2            | —    | [159]                 |
| 272              | 545,2            | 1916 | [54]                  | —                      | 544              | —    | [170]                 |

## Зависимость температуры плавления висмута от давления

Тамман [46] дает уравнение зависимости температуры плавления висмута от давления (в интервале до  $3000 \text{ кг/см}^2$ ):

$$\Delta t^\circ = -0,00386 (p - 1).$$

Значения, полученные по этому уравнению, следующие:

|                            |     |     |     |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| $p, \text{ кг/см}^2$       | 965 | 980 | 985 | 1975 | 2005 | 2015 | 2420 | 2860 | 3000 |
| $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | 3,9 | 3,7 | 4,3 | 8,0  | 7,3  | 8,0  | 9,6  | 10,6 | 11,4 |

Джонстон и Адам [60] установили, что температура плавления уменьшается приблизительно на  $3,56^\circ\text{C}$  при увеличении давления на  $1000 \text{ ат}$ , и в интервале до  $2000 \text{ кг/см}^2$  дают следующее уравнение:

$$\Delta t^\circ = -0,003548 p.$$

Величины, полученные по этому уравнению, приведены в табл. 319.

По Бриджмену [61], в области давлений до  $12000 \text{ кг/см}^2$  имеем следующие величины:

|                                         |     |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Давление, ат                            | 1   | 1000  | 2000  | 3000  | 6000  | 9000  | 12000 |
| Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | 271 | 267,5 | 263,8 | 260,0 | 247,6 | 233,8 | 218,3 |

Таблица 319

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ [60]

| Давление,<br>ат | Изменение температуры, °C |                  | Температура плавления, °C | Давление, ат | Изменение температуры, °C |                  | Температура плавления, °C |
|-----------------|---------------------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
|                 | наблю-<br>даемое          | вычис-<br>ленное |                           |              | наблю-<br>даемое          | вычис-<br>ленное |                           |
| 1               | —                         | —                | 270,7                     | 1480         | 5,20                      | 5,25             | —                         |
| 500             | 1,66                      | 1,77             | 267,71                    | 1550         | 5,33                      | 5,50             | 264,4                     |
| 998             | 3,66                      | 3,54             | —                         | 2010         | 7,19                      | 7,12             | 262,18                    |
| 1000            | 3,70                      | 3,55             | 265,67                    |              |                           |                  |                           |

В последних работах [14—19] установлено, что при больших давлениях (порядка 100 000 кг/см<sup>2</sup>) температура плавления начинает повышаться (см. диаграмму в работе [19]).

Палатник и Комник [195] установили следующую зависимость температуры плавления высокодисперсных изолированных кристаллитов висмута, полученных при конденсации молекулярного потока в вакууме:

$$\Delta T = 2,6 \cdot 10^{-5} \frac{1}{2r},$$

где  $r$  — радиус сферических кристаллов в Å.

Максимальное снижение температуры плавления, наблюдавшееся авторами [195], составляло 55°.

#### Давление насыщенного пара и температура кипения

Давление пара висмута. В атмосфере азота висмут начинает заметно испаряться при 1400°С [67]. По Кальбауму [68], висмут начинает возгоняться ниже точки плавления стекла при давлениях 0,001—0,00004 мм рт. ст. В вакууме испарение начинается при 540°С [69]. По Мюсселлеану [70], при давлении 0,002 мм рт. ст. испарение начинается при 608—633°С.

Мартынович [187] с помощью масс-спектрометра показал, что в парах висмута находится значительное количество двухатомных молекул, доля которых с изменением температуры меняется, проходя через максимум. В табл. 320 и 321 представлены результаты измерения давления пара висмута, полученные различными авторами.

Таблица 320

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВИСМУТА

| Температура    |        | Р, мм рт. ст.          | Метод                   | Год  | Ссылка |
|----------------|--------|------------------------|-------------------------|------|--------|
| °C             | °K     |                        |                         |      |        |
| Жидкий висмут  |        |                        |                         |      |        |
| 470            | 743,2  | $0,158 \cdot 10^{-3}$  | Метод Ленгмюра          | 1948 | [188]  |
| 540            | 813,2  | $10^{-3}$              | Вычислено               | 1917 | [62]   |
| 515            | 788,2  | $0,521 \cdot 10^{-3}$  | Метод Ленгмюра          | 1948 | [188]  |
| 620            | 893,2  | $10^{-2}$              | Вычислено               | 1917 | [62]   |
| 575            | 848,2  | $4,92 \cdot 10^{-3}$   | Метод Ленгмюра          | 1948 | [188]  |
| 580            | 853,2  | $5,02 \cdot 10^{-3}$   |                         |      |        |
| 610            | 883,2  | $12,03 \cdot 10^{-3}$  |                         |      |        |
| 630            | 903,2  | $20,4 \cdot 10^{-3}$   |                         |      |        |
| 696,6          | 969,8  | $1,66 \cdot 10^{-3}$   | Метод Кнудсена          | 1946 | [189]  |
| 705            | 978,2  | $83,2 \cdot 10^{-3}$   | Метод Ленгмюра          | 1948 | [188]  |
| 720            | 993,2  | 0,1                    | Вычислено               | 1917 | [62]   |
| 840            | 1113,2 | 1                      |                         |      |        |
| 990            | 1263,2 | 10                     |                         |      |        |
| 1130           | 1403,2 | 50                     |                         |      |        |
| 1200           | 1473,2 | 100                    | По точкам кипения       | 1909 | [63]   |
| 1200           | 1473,2 | 102                    |                         |      |        |
| 1210           | 1483,2 | 63                     | По потере веса          | 1919 | [64]   |
| 1290           | 1563,2 | 126                    |                         |      |        |
| 1310           | 1583,2 | 257                    | По точкам кипения       | 1909 | [63]   |
| 1385           | 1658,2 | 300                    |                         |      |        |
| 1410           | 1683,2 | 406                    | По потере веса          | 1919 | [64]   |
| 1420           | 1693,2 | 760                    |                         |      |        |
| 1420           | 1693,2 | 760                    | По точкам кипения       | 1909 | [63]   |
| 1440           | 1713,2 | 760                    |                         |      |        |
| 1490           | 1763,2 | 657                    | Вычислено               | 1917 | [62]   |
| 1490           | 1763,2 | 756                    |                         |      |        |
| 1490           | 1763,2 | 758                    | По потере веса          | 1919 | [64]   |
| 1506           | 1779,2 | 760                    |                         |      |        |
| 1506           | 1779,2 | 760                    | Вычислено               | 1920 | [66]   |
| Твердый висмут |        |                        |                         |      |        |
| 206            | 479,2  | $0,550 \cdot 10^{-10}$ | Метод изотопного обмена | 1957 | [191]  |
| 212            | 485,2  | $0,525 \cdot 10^{-10}$ |                         |      |        |
| 229            | 502,2  | $3,07 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 234            | 507,2  | $3,79 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 239            | 512,5  | $5,89 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 242            | 515,2  | $8,87 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 243            | 516,2  | $19,8 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 252            | 525,2  | $15,5 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 255            | 528,2  | $23,5 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 257            | 530,2  | $19,4 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |
| 259            | 532,2  | $18,1 \cdot 10^{-10}$  |                         |      |        |

Таблица 321

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКОГО ВИСМУТА  
ПО ДАННЫМ ИОСИЯМА [193]

| $t, ^\circ\text{C}$ | Давление пара $\times 10^3$<br>мм рт. ст. |             | $t, ^\circ\text{C}$ | Давление пара $\times 10^3$<br>мм рт. ст. |             |
|---------------------|-------------------------------------------|-------------|---------------------|-------------------------------------------|-------------|
|                     | $\text{Bi}_2$                             | $\text{Bi}$ |                     | $\text{Bi}_2$                             | $\text{Bi}$ |
| 640                 | 1,599                                     | 1,037       | 680                 | 4,077                                     | 3,717       |
| 656                 | 2,017                                     | 1,432       | 690                 | 5,108                                     | 5,042       |
| 660                 | 2,620                                     | 2,029       | 700                 | 6,377                                     | 6,793       |
| 670                 | 3,256                                     | 2,742       |                     |                                           |             |

Таблица 322

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  
ВИСМУТА (УСРЕДНЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ)  
ПО ДАННЫМ СТЭЛЛА [163]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $P$<br>мм рт. ст. | $t, ^\circ\text{C}$ | $P$<br>мм рт. ст. |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| 1021                | 1                 | 1240                | 60                |
| 1099                | 5                 | 1271                | 100               |
| 1136                | 10                | 1319                | 200               |
| 1177                | 20                | 1370                | 400               |
| 1217                | 40                | 1420                | 760               |

Сглаженные величины давлений пара висмута, рекомендованные Стэллом [163], представлены в табл. 322.

Температура кипения. Температура кипения при атмосферном давлении, по Кубашевскому и Эвансу [143], составляет: для  $\text{Bi}$   $1680^\circ\text{C}$ , для  $\text{Bi}_2$   $1790^\circ\text{C}$ . Стэлл и Синке [144] рекомендуют  $1832^\circ\text{C}$ . Справочник [1] рекомендует  $1560 \pm 5^\circ\text{C}$ , Россини и др. [159]  $1683^\circ\text{C}$  ( $1420^\circ\text{C}$ ), Брицке, Ка-

пустинский и др. [170]  $1883^\circ\text{C}$ , справочник [186]  $1627^\circ\text{C}$ , справочник [199]  $1560^\circ\text{C}$ .

Величины, рекомендуемые для температуры кипения висмута в различных справочниках, сильно различаются между собой. Несмеянов [192] считает, что полученное в работе [202] по остановке в показаниях термодпары, опущенной в металл, значение температуры кипения висмута  $1560^\circ\text{C}$  объективно должно хорошо отражать действительность, хотя эта величина плохо сходится с большинством данных, полученных при низких температурах.

Несмеянов [192] рассчитал из рекомендованных им уравнений (см. ниже) для  $\text{Bi}$   $T_{\text{кип}} = 1705^\circ\text{C}$ , для  $\text{Bi}_2$   $T_{\text{кип}} = 1940^\circ\text{C}$ , для  $\Sigma\text{Bi}$   $T_{\text{кип}} = 1700^\circ\text{C}$ .

Зависимость давления насыщенного пара висмута от температуры. Нижеприведенные уравнения составлены соответствующими авторами по их экспериментальным данным.

По Гринвуду [63],

$$4,571 \lg P = K - \frac{Q}{T},$$

где  $K = 25$ ,  $Q = 42\,700$ ;

$$\lg P (\text{атм}) = -\frac{9121}{T} + 5,47$$

или

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{9121}{T} + 8,25.$$

По Джонстону [62],

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -9010 T^{-1} + 8,12.$$

Ван-Лимпт [66] на основании данных Гринвуда [63] дает уравнение

$$\lg P = 5,50 - 9786 T^{-1} \text{ атм}$$

и для давления сублимации

$$\lg P = 6,54 - 10\,360 T^{-1} \text{ атм.}$$

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют следующие уравнения:

для  $\text{Bi}$  (ж) в интервале от  $271$  до  $1680^\circ\text{C}$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -10\,400 T^{-1} - 1,26 \lg T + 12,35,$$

для  $\text{Bi}_2$  (ж) в интервале от  $271$  до  $1790^\circ\text{C}$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -10\,730 T^{-1} - 3,02 \lg T + 18,1.$$

Вебер и Кирш [156] для интервала  $603$ — $638^\circ\text{C}$  рекомендуют уравнение

$$\lg P = -\frac{10\,707}{T} + 9,03 (\text{мм рт. ст.}).$$

О'Доннел [190] в интервале от  $400$  до  $500^\circ\text{C}$  рекомендует уравнение

$$\lg P = 9,39 - \frac{10\,500}{T} (\text{мм рт. ст.}).$$

Несмеянов, Иофа, Карасев [191] по своим данным для твердого висмута составили уравнение

$$\lg P = 7,213 - \frac{8397,0}{T} (\text{мм рт. ст.}).$$

Несмеянов [192] считает, что для висмута уравнение зависимости давления пара от температуры следует выводить из температуры кипения, полученной в работе [202], данных исследова-

ния [188], пересчитанных с учетом молекулярного состава пара, и данных по давлению пара твердого висмута, однако необходимы дополнительные исследования по определению давления пара жидкого висмута. Несмеянов также считает ошибочными рекомендации относительно надежности данных различных исследователей, приведенные в работах [176 и 179].

Несмеянов [192] рекомендует следующие уравнения для давления пара висмута (коэффициенты рассчитаны на электронно-счетной машине) в пределах существования соответствующих фаз:

А. Полное давление пара для Bi (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -1099,06308 + 17961,727 T^{-1} - \\ - 0,27625461 T + 441,59028 \lg T,$$

для Bi (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 48,01549 - 12210,359 T^{-1} + \\ + 0,00165852 T - 12,72214 \lg T.$$

Б. Давление пара одноатомного висмута для Bi (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -0,63860 - 9286,179 T^{-1} - \\ - 0,00223849 T + 3,95264 \lg T,$$

для Bi (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт.ст.)} = 11,48875 - 9217,28 T^{-1} - \\ - 0,00006149 T - 0,95933 \lg T.$$

В. Давление пара двухатомного висмута для Bi (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 32,52131 - 11824,25 T^{-1} + \\ + 0,00260297 T - 7,77326 \lg T,$$

для Bi (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 17,08459 - 10218,18 T^{-1} - \\ - 0,00007018 T - 2,67723 \lg T.$$

Величины давлений пара, вычисленные А. Н. Несмеяновым [192] по рекомендованным им уравнениям, представлены в табл. 323.

Таблица 323

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВИСМУТА ПО ДАННЫМ НЕСМЕЯНОВА [192]

| T, °K | Давление пара, мм рт. ст. |                        |                        |
|-------|---------------------------|------------------------|------------------------|
|       | Bi                        | Bi <sub>2</sub>        | ΣBi                    |
| 500   | 3,14·10 <sup>-10</sup>    | 1,56·10 <sup>-11</sup> | 3,30·10 <sup>-10</sup> |
| 600   | 2,64·10 <sup>-7</sup>     | 3,75·10 <sup>-8</sup>  | 3,02·10 <sup>-7</sup>  |
| 700   | 3,52·10 <sup>-5</sup>     | 6,58·10 <sup>-6</sup>  | 4,18·10 <sup>-5</sup>  |
| 800   | 1,42·10 <sup>-3</sup>     | 3,04·10 <sup>-4</sup>  | 1,72·10 <sup>-3</sup>  |
| 900   | 2,29·10 <sup>-2</sup>     | 5,78·10 <sup>-3</sup>  | 2,87·10 <sup>-2</sup>  |
| 1000  | 2,16·10 <sup>-1</sup>     | 5,50·10 <sup>-2</sup>  | 2,71·10 <sup>-1</sup>  |
| 1100  | 1,33                      | 3,75·10 <sup>-1</sup>  | 1,71                   |
| 1200  | 6,03                      | 1,74                   | 7,77                   |
| 1300  | 21,4                      | 6,22                   | 27,6                   |
| 1400  | 62,8                      | 17,5                   | 80,3                   |
| 1500  | 160                       | 44,2                   | 204                    |
| 1600  | 359                       | 102                    | 461                    |

Критическая температура висмута. Гульдберг [71] вычислил критическую температуру висмута в 4600°С, Ван-Лаар [72] дает 3000°К (вычислено).

Критическое давление висмута, по ван-Лаару [72], 450 ат (вычислено).

#### Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Истинная теплоемкость твердого висмута. Истинная теплоемкость исчислялась из средних. Ряд авторов вычислил истинные теплоемкости при некоторых температурах, пользуясь своими опытными величинами средних теплоемкостей. Некоторые методы, особенно при низких температурах, позволяют определить теплоемкость в столь малом интервале температур, что полученные величины (строго говоря, средние) можно считать за истинные теплоемкости. Все такие величины, а также вычисленные отдельными авторами приведены в табл. 324, где они расположены по возрастающим температурам.

Резкое возрастание теплоемкости, наблюдавшееся Карпентером и Харлем [81] при 250—268°С, авторы объясняют аллотропным превращением. Вопрос о модификациях висмута неясен. Карпентер и Харль экстраполировали кривую теплоемкостей, идущую плавно от 30 до 250°С и к более высоким температурам; полученные числа включены в табл. 324.

Таблица 324

## ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ВИСМУТА

| Температура |         | Теплоемкость           |                                | Год  | Литературный источник |
|-------------|---------|------------------------|--------------------------------|------|-----------------------|
| °C          | °K      | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом×<br>град |      |                       |
| —270,2      | 3       | 0,00004880             | 0,0102                         | 1931 | [73]                  |
| —269,2      | 4       | 0,0001268              | 0,0265                         |      |                       |
| —267,2      | 6       | 0,0005071              | 0,106                          |      |                       |
| —264,2      | 8       | 0,001306               | 0,273                          |      |                       |
| —263,2      | 10      | 0,002478               | 0,518                          |      |                       |
| —261,2      | 12      | 0,003746               | 0,783                          |      |                       |
| —259,2      | 14      | 0,005071               | 1,06                           |      |                       |
| —257,2      | 16      | 0,006459               | 1,35                           |      |                       |
| —255,2      | 18      | 0,007703               | 1,61                           |      |                       |
| —253,2      | 20      | 0,008803               | 1,84                           |      |                       |
| —252,4      | 20,64   | —                      | 1,804                          | 1958 | [208]                 |
| —223        | 50,2    | 0,02172                | 4,54                           | 1912 | [74]                  |
| —222,9      | 50,26   | —                      | 4,226                          | 1958 | [208]                 |
| —212,4      | 60,8    | 0,0221                 | 4,631                          | 1930 | [75]                  |
| —208,5      | 64,7    | 0,0228                 | 4,771                          |      |                       |
| —209,8      | 63,4    | 0,0232                 | 4,851                          |      |                       |
| —202,1      | 71,1    | 0,0241                 | 5,040                          |      |                       |
| —198,16     | 74,6    | 0,0249                 | 5,216                          |      |                       |
| —197,36     | 75,80   | —                      | 5,157                          | 1958 | [208]                 |
| —171,9      | 101,3   | 0,0261                 | 5,464                          | 1930 | [75]                  |
| —162,0      | 111,2   | 0,0271                 | 5,674                          | 1910 | [76]                  |
| —150        | 123,2   | 0,0264                 | 5,52                           | 1958 | [208]                 |
| —168,54     | 104,62  | —                      | 5,446                          | 1930 | [75]                  |
| —148,1      | 125,1   | 0,0278                 | 5,813                          |      |                       |
| —139,0      | 137,2   | 0,0275                 | 5,764                          |      |                       |
| —135        | 138,2   | 0,0251                 | 5,25                           | 1914 | [77]                  |
| —123,0      | 150,2   | 0,0278                 | 5,817                          | 1930 | [75]                  |
| —110,7      | 162,5   | 0,0280                 | 5,869                          | 1910 | [76]                  |
| —100        | 173,2   | 0,0273                 | 5,71                           |      |                       |
| —100        | 173,2   | 0,0272                 | 5,67                           | 1914 | [78]                  |
| —85,5       | 187,7   | 0,0283                 | 5,924                          | 1930 | [75]                  |
| —74,3       | 198,9   | 0,0285                 | 5,974                          | 1908 | [79]                  |
| —72,76      | 200,44  | 0,029349               | 6,12                           |      |                       |
| —64,4       | 208,8   | 0,0285                 | 5,974                          |      |                       |
| —54,4       | 218,8   | 0,0286                 | 5,980                          | 1930 | [75]                  |
| —50         | 223,2   | 0,0282                 | 5,89                           | 1910 | [76]                  |
| —38         | 235,2   | 0,0279                 | 5,84                           | 1914 | [77]                  |
| —20,818     | 252,382 | 0,029518               | 6,17                           | 1908 | [79]                  |
| —15,1       | 258,1   | 0,0281                 | 5,874                          | 1930 | [75]                  |
| —6,9        | 266,3   | 0,0289                 | 6,058                          |      |                       |
| —0,4        | 272,8   | 0,0291                 | 6,083                          |      |                       |
| 0           | 273,2   | 0,029                  | 6,06                           | 1914 | [78]                  |
| 0           | 273,2   | 0,03013                | 6,30                           | 1881 | [80]                  |
| 0           | 273,2   | 0,03014                | 6,30                           | 1918 | [11]                  |

Продолжение табл. 324

| Температура |        | Теплоемкость           |                                | Год  | Литературный источник |
|-------------|--------|------------------------|--------------------------------|------|-----------------------|
| °C          | °K     | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом×<br>град |      |                       |
| 0           | 273,2  | 0,0291                 | 6,08                           | 1910 | [76]                  |
| 12,1        | 285,3  | 0,0294                 | 6,139                          | 1930 | [75]                  |
| 18          | 291,2  | 0,02916                | 6,10                           | 1900 | [24]                  |
| 20          | 293,2  | 0,0308                 | 6,44                           | 1959 | [165]                 |
| 22,0        | 295,2  | 0,0291                 | 6,089                          | 1930 | [75]                  |
| 25,0        | 298,2  | 0,0292                 | 6,104                          |      |                       |
| 26,8        | 300    | —                      | 6,15                           | 1932 | [81]                  |
| 28          | 301,2  | 0,0295                 | (экстр.)<br>6,17               | 1914 | [77]                  |
| 32,7        | 305,9  | —                      | 6,207                          | 1932 | [81]                  |
| 33,3        | 306,5  | —                      | 6,140                          |      |                       |
| 50          | 323,2  | 0,03066                | 6,41                           | 1881 | [80]                  |
| 50          | 323,2  | 0,0301                 | 6,29                           | 1910 | [76]                  |
| 50,98       | 324,18 | 0,02943                | 6,15                           | 1908 | [79]                  |
| 75          | 348,2  | 0,0296                 | 6,19                           | 1926 | [82]                  |
| 75          | 348,2  | 0,03090                | 6,46                           | 1881 | [80]                  |
| 76,8        | 350    | —                      | 6,31                           | 1932 | [81]                  |
| 98,70       | 371,90 | 0,029936               | (интерп.)<br>6,19              | 1908 | [79]                  |
| 99,3        | 372,5  | —                      | 6,353                          | 1932 | [81]                  |
| 99,8        | 373,0  | —                      | 6,356                          |      |                       |
| 100         | 373,2  | 0,03090                | 6,46                           | 1881 | [80]                  |
| 100         | 373,2  | 0,0304                 | 6,32                           | 1914 | [78]                  |
| 100         | 373,2  | 0,03028                | 6,33                           | 1900 | [24]                  |
| 100         | 373,2  | 0,0325                 | 6,79                           | 1918 | [11]                  |
| 125         | 398,2  | 0,0320                 | 6,69                           | 1926 | [82]                  |
| 126,8       | 400    | —                      | 6,46                           | 1932 | [81]                  |
| 150         | 423,2  | 0,29415                | (интерп.)<br>6,15              | 1908 | [79]                  |
| 154,3       | 427,5  | —                      | 6,563                          | 1932 | [81]                  |
| 155,2       | 428,4  | —                      | 6,566                          |      |                       |
| 176,8       | 450    | —                      | 6,60                           | 1926 | [82]                  |
| 175         | 452,2  | 0,0344                 | 7,19                           |      |                       |
| 200         | 473,2  | 0,0317                 | 7,59                           | 1914 | [78]                  |
| 200         | 473,2  | 0,0335                 | 7,00                           | 1918 | [11]                  |
| 200         | 473,2  | 0,0360                 | 7,52                           | 1926 | [82]                  |
| 203,4       | 476,6  | 0,029917               | 6,25                           | 1908 | [79]                  |
| 204,7       | 477,9  | —                      | 6,686                          | 1932 | [81]                  |
| 205,4       | 478,6  | —                      | 6,661                          |      |                       |
| 215         | 488,2  | 0,0298                 | 6,23                           | 1940 | [164]                 |
| 231,9       | 505,1  | —                      | 6,792                          | 1932 | [81]                  |
| 237         | 510,2  | 0,0315                 | 6,59                           | 1940 | [164]                 |
| 248,5       | 521,7  | —                      | 7,103                          | 1932 | [81]                  |
| 249,2       | 522,4  | —                      | 7,093                          |      |                       |
| 249,9       | 523,1  | —                      | 7,195                          |      |                       |
| 250         | 523,2  | 0,0386                 | 8,07                           | 1926 | [82]                  |
| 250,64      | 523,84 | 0,029917               | 6,25                           | 1908 | [79]                  |
| 261         | 534,2  | 0,030231               | 6,32                           |      |                       |

Продолжение табл. 324

| Температура |       | Теплоемкость           |                            | Год  | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------|----------------------------|------|-----------------------|
| °C          | °K    | Удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |      |                       |
| 261,8       | 535   | —                      | 9,618                      | 1932 | [81]                  |
| 262,6       | 535,8 | —                      | 8,973                      |      |                       |
| 263,2       | 536,4 | —                      | 9,318                      |      |                       |
| 264,7       | 537,9 | —                      | 10,73                      | 1932 | [81]                  |
| 265,3       | 538,5 | —                      | 11,85                      |      |                       |
| 266,2       | 539,4 | —                      | 13,47                      |      |                       |
| 266,8       | 540,0 | —                      | 6,83                       | 1940 | [164]                 |
| 265         | 538,2 | 0,0326                 | 6,82                       |      |                       |
| 266,8       | 540,0 | —                      | 14,97                      |      |                       |
| 268         | 541,2 | 0,0327                 | 6,83                       | 1940 | [164]                 |
| 270         | 543,2 | 0,0342                 | 7,15                       | 1918 | [11]                  |
| 271         | 544,2 | 0,0338                 | 7,06                       | 1919 | [83]                  |

В области температур от  $-220$  до  $100^\circ\text{C}$  результаты Андерсона [75], Карпентера и Харля [81] дают плавную кривую; данные других авторов не слишком резко отклоняются от этой кривой. При более высоких температурах наблюдаются большие расхождения. Данные Шюбела [78] лучше продолжают кривую Андерсона [75].

Таблица 325

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВИСМУТА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ ( $C_v$ )

| Температура |       | Теплоемкость           |                            | Год  | Литературный источник |
|-------------|-------|------------------------|----------------------------|------|-----------------------|
| °C          | °K    | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |      |                       |
| -100        | 173,2 | 0,02693                | 5,63                       | 1914 | [78]                  |
| 0           | 273,2 | 0,02822                | 5,99                       |      |                       |
| 0           | 273,2 | 0,02761                | 5,77                       |      |                       |
| 20          | 293,2 | 0,02966                | 6,2                        | 1907 | [84]                  |
| 20          | 293,2 | 0,02976                | 6,22                       | 1919 | [85]                  |
| 26,8        | 300   | —                      | 6,08                       | 1932 | [81]                  |
| 76,8        | 350   | —                      | 6,22                       |      |                       |
| 100         | 373,2 | 0,02976                | 6,22                       |      |                       |
| 100         | 373,2 | 0,02966                | 6,20                       | 1919 | [83]                  |
| 126,8       | 400   | —                      | 6,35                       | 1932 | [81]                  |
| 176,8       | 450   | —                      | 6,48                       |      |                       |
| 200         | 473,2 | 0,03086                | 6,45                       |      |                       |
| 200         | 473,2 | 0,3172                 | 6,63                       | 1919 | [83]                  |
| 226,8       | 500   | —                      | 6,60                       | 1932 | [81]                  |
| 266,8       | 540   | —                      | 6,70                       |      |                       |
| 269         | 542,2 | 0,3301                 | 6,90                       |      |                       |

Значения истинной теплоемкости висмута при постоянном объеме приведены в табл. 325.

Величины  $C_v$ , приведенные в табл. 325, получены из следующих данных:

1. Льюис [84] производил вычисления по формуле

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

где  $V$  — атомный объем,  $P$  — давление;

$C_p - C_v = 0,1$  кал/г·атом·град.

2. Бюрки [85] дает  $C_p - C_v = 0,08$  кал/г·атом·град.

3. Карпентер и Харль [81] вычислили  $C_v$  по формуле

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2 V_0}{\eta},$$

где  $\alpha = 4,02 \cdot 10^{-5}$ ,  $\eta = 29,17 \cdot 10^{-7}$ .

4. Данные Люссана [29] представлены в табл. 326.

Таблица 326

ЗАВИСИМОСТЬ РАЗНОСТИ  $C_p - C_v$  ОТ ДАВЛЕНИЯ

| Давление<br>ат | Температура, °C |         |         |
|----------------|-----------------|---------|---------|
|                | 10,9            | 60      | 106     |
| 1              | 0,00035         | 0,00037 | 0,00040 |
| 1000           | 0,00025         | 0,00027 | 0,00026 |
| 2000           | 0,00010         | 0,00015 | 0,00018 |

Истинная теплоемкость жидкого висмута. Данные различных авторов по теплоемкости жидкого висмута представлены в табл. 327. В работе [164] величины теплоемкости даны без вычета теплоты плавления.

Средняя теплоемкость висмута. Все опытные величины средних теплоемкостей расположены по возрастанию средних температур в тех интервалах, в которых теплоемкости определены (табл. 328). При небольших интервалах можно считать в первом приближении, что истинная теплоемкость при этой средней температуре некоторого интервала равна средней теплоемкости в данном интервале (если зависимость истинной теплоемкости от температуры близка к линейной в данном интервале).

Данные, рекомендуемые в основных современных справочниках по низкотемпературным и стандартным теплоемкостям висмута, следующие.

Таблица 327

## ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО ВИСМУТА

| Температура |        | Теплоемкость           |                            | Год  | Литературный источник |
|-------------|--------|------------------------|----------------------------|------|-----------------------|
| °C          | °K     | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом·град |      |                       |
| 270         | 543,2  | 0,0340                 | 7,11                       | 1918 | [11]                  |
| 272,4       | 545,6  | —                      | 7,217                      | 1932 | [81]                  |
| 280         | 553,2  | 0,0801                 | 16,74 <sup>1</sup>         | 1940 | [164]                 |
| 284,8       | 558,0  | —                      | 7,172                      | 1932 | [81]                  |
| 285,4       | 558,6  | —                      | 7,190                      |      |                       |
| 291         | 564,2  | 0,0356                 | 7,44                       |      |                       |
| 283         | 556,2  | 0,0791                 | 16,54*                     | 1919 | [83]                  |
| 300         | 573,2  | 0,0373                 | 7,80                       | 1940 | [164]                 |
| 319,5       | 592,7  | 0,0737                 | 15,39*                     | 1926 | [82]                  |
| 303,6       | 576,8  | —                      | 7,148                      | 1940 | [164]                 |
| 373         | 646,2  | 0,0686                 | 14,34*                     | 1932 | [81]                  |
| 304,4       | 577,6  | —                      | 7,203                      | 1940 | [164]                 |
| 327,0       | 600,2  | —                      | 7,119                      | 1932 | [81]                  |
| 328,0       | 601,2  | —                      | 7,076                      |      |                       |
| 369,9       | 643,1  | —                      | 6,971                      |      |                       |
| 370,9       | 644,1  | —                      | 6,995                      |      |                       |
| 400         | 673,2  | 0,0354                 | 7,40                       | 1918 | [11]                  |
| 400         | 673,2  | 0,0373                 | 7,80                       |      |                       |
| 500         | 773,2  | 0,0373                 | 7,80                       |      |                       |
| 600         | 873,2  | 0,0373                 | 7,80                       | 1926 | [82]                  |
| 600         | 873,2  | 0,0376                 | 7,86                       |      |                       |
| 800         | 1073,2 | 0,0397                 | 8,30                       |      |                       |
| 1000        | 1273,2 | 0,0419                 | 8,76                       | 1918 | [11]                  |
| 460         | 733,2  | 0,0628                 | 13,12*                     |      |                       |
| 483         | 756,2  | 0,0623                 | 13,00*                     |      |                       |

\* Без вычета теплоты плавления.

Таблица 328

## СРЕДНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВИСМУТА

| Средняя температура |        | Пределы температур, °C |       | Теплоемкость           |                          | Год  | Литературный источник |
|---------------------|--------|------------------------|-------|------------------------|--------------------------|------|-----------------------|
| °C                  | °K     | от                     | до    | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/моль·град |      |                       |
| —224,5              | 48,7   | —253                   | —196  | 0,0218                 | 4,54                     | 1912 | [74]                  |
| —137                | 136,2  | —196                   | —78   | 0,0291                 | 6,06                     |      |                       |
| —134,95             | 138,25 | —190,5                 | —79   | 0,0251                 | 5,22                     | 1914 | [77]                  |
| —90,5               | 182,7  | —196                   | +15   | 0,0295                 | 6,14                     | 1912 | [74]                  |
| —84,9               | 188,3  | —188,5                 | +18,7 | 0,0284                 | 5,94                     | 1910 | [86]                  |
| —84                 | 189,2  | —188                   | 20    | 0,0284                 | 5,94                     |      |                       |

Продолжение табл. 328

| Средняя температура |        | Пределы температур, °C |     | Теплоемкость           |                          | Год  | Литературный источник |
|---------------------|--------|------------------------|-----|------------------------|--------------------------|------|-----------------------|
| °C                  | °K     | от                     | до  | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/моль·град |      |                       |
| —38,8               | 234,4  | —77,6                  | 0   | 0,0279                 | 5,83                     | 1914 | [77]                  |
| 27,75               | 300,95 | 0,5                    | 55  | 0,0295                 | 6,13                     |      |                       |
| 49                  | 322,2  | 20                     | 78  | 0,03066                | 6,41                     | 1881 | [80]                  |
| 50                  | 323,2  | 0                      | 100 | 0,02996                | 6,26                     | 1855 | [87]                  |
| 50                  | 323,2  | 0                      | 100 | 0,029927               | 6,25                     | 1912 | [88]                  |
| 54                  | 327,2  | 0                      | 108 | 0,029928               | 6,26                     |      |                       |
| 58,5                | 331,7  | 17                     | 100 | 0,0300                 | 6,27                     | 1910 | [89]                  |
| 59                  | 332,2  | 18                     | 100 | 0,0299                 | 6,25                     | 1914 | [78]                  |
| 59                  | 332,2  | 18                     | 100 | 0,0300                 | 6,27                     |      |                       |
| 59,5                | 332,7  | 13                     | 106 | 0,02889                | 6,04                     | 1855 | [87]                  |
| 60                  | 333,2  | 20                     | 100 | 0,03024                | 6,32                     | 1905 | [90]                  |
| 60                  | 333,2  | 20                     | 100 | 0,0286                 | 6,98                     | 1926 | [82]                  |
| 60,5                | 333,7  | 22                     | 99  | 0,03080                | 6,44                     | 1908 | [28]                  |
| 63,5                | 336,7  | 20                     | 107 | 0,0300                 | 6,27                     | 1919 | [83]                  |
| 75,5                | 348,7  | 20                     | 131 | 0,0309                 | 6,46                     | 1881 | [80]                  |
| 85                  | 358,2  | 20                     | 150 | 0,03159                | 6,60                     | 1905 | [90]                  |
| 85                  | 358,2  | 20                     | 150 | 0,0297                 | 6,21                     | 1926 | [82]                  |
| 95                  | 368,2  | 15                     | 175 | 0,03036                | 6,35                     | 1855 | [87]                  |
| 107                 | 380,2  | 20                     | 194 | 0,0308                 | 6,44                     | 1919 | [83]                  |
| 108                 | 381,2  | 18                     | 198 | 0,0303                 | 6,33                     | 1914 | [78]                  |
| 109                 | 382,2  | 13                     | 205 | 0,03085                | 6,45                     | 1855 | [87]                  |
| 109                 | 382,2  | 18                     | 200 | 0,0305                 | 6,37                     | 1914 | [78]                  |
| 110                 | 383,2  | 20                     | 200 | 0,03444                | 7,20                     | 1905 | [90]                  |
| 110                 | 383,2  | 20                     | 200 | 0,0309                 | 6,46                     | 1926 | [82]                  |
| 132                 | 405,2  | 16                     | 248 | 0,0307                 | 6,42                     | 1910 | [89]                  |
| 133,5               | 406,7  | 20                     | 247 | 0,0300                 | 6,44                     | 1919 | [83]                  |
| 135                 | 408,2  | 20                     | 250 | 0,03716                | 7,77                     | 1905 | [90]                  |
| 135                 | 408,2  | 20                     | 250 | 0,0319                 | 6,67                     | 1926 | [82]                  |
| 135,5               | 408,7  | 18                     | 253 | 0,0308                 | 6,44                     | 1914 | [78]                  |
| 160                 | 433,2  | 20                     | 300 | 0,0790                 | 16,51                    | 1926 | [82]                  |
| 111                 | 384,2  | 23                     | 200 | 0,0304                 | 6,35                     | 1940 | [164]                 |
| 210                 | 483,2  | 20                     | 400 | 0,0686*                | 14,34                    | 1926 | [82]                  |
| 136                 | 409,2  | 23                     | 250 | 0,0320                 | 6,69                     | 1940 | [164]                 |
| 260                 | 533,2  | 20                     | 500 | 0,0623*                | 13,02                    | 1926 | [82]                  |
| 161                 | 434,2  | 23                     | 300 | 0,0766*                | 16,00                    | 1940 | [164]                 |
| 310                 | 583,2  | 20                     | 600 | 0,0582*                | 12,16                    | 1926 | [82]                  |
| 186                 | 459,2  | 23                     | 350 | 0,0708*                | 14,81                    | 1940 | [164]                 |
| 211                 | 484,2  | 23                     | 400 | 0,0668*                | 13,98                    | 1940 | [164]                 |
| 236                 | 509,2  | 23                     | 450 | 0,0696*                | 14,55                    | 1940 | [164]                 |
| 261                 | 534,2  | 23                     | 500 | 0,0613*                | 12,82                    | 1940 | [164]                 |

\* Без вычета теплоты плавления.

Келли и Кинг [216] по совокупности работ [75, 208, 217, 220] рекомендуют следующие значения низкотемпературных теплоемкостей (кал/моль·град):

|                |      |      |      |      |      |      |       |
|----------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| T, °K          | 10   | 25   | 50   | 100  | 150  | 200  | 298,1 |
| C <sub>p</sub> | 0,49 | 2,35 | 4,24 | 5,50 | 5,82 | 5,98 | 6,20  |

В справочнике [221] рассчитаны по тем же, что и у Келли [216], оригинальным работам следующие величины низкотемпературных теплоемкостей висмута около 0° K (кал/моль·град):

|                |          |          |        |        |       |       |      |
|----------------|----------|----------|--------|--------|-------|-------|------|
| T, °K          | 1        | 2        | 3      | 4      | 6     | 8     | 10   |
| C <sub>p</sub> | 0,000199 | 0,002305 | 0,0085 | 0,0246 | 0,107 | 0,272 | 0,52 |

Стэлл и Синке [144] рекомендуют C<sub>p298</sub> = 6,11 кал/моль·град, справочник [20] C<sub>p298</sub> = 0,0290 кал/г·град; Россини и др. [159] для твердого висмута C<sub>p298</sub> = 6,1 кал/моль·град; для газообразного висмута C<sub>p298</sub> = 4,968 кал/моль·град; для газообразного Bi<sub>2</sub> C<sub>p298</sub> = 8,830 кал/моль·град.

Келли и Кинг [216] рекомендуют для твердого висмута C<sub>p298</sub> = 6,20 кал/моль·град; для газообразного висмута C<sub>p298</sub> = 4,97 кал/моль·град; для газообразного Bi<sub>2</sub> C<sub>p298</sub> = 8,83 кал/моль·град.

Уравнения зависимости теплоемкости висмута от температуры. 1. Бед [87] для температур до 200° C дает уравнение

$$c_p = 0,0269 + 0,00002t.$$

2. По Штюкеру [90]:

$$c_p = 0,0302 + 0,000054(t - 60) \text{ от } 60 \text{ до } 125^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,0302 + 0,000101(t - 60) \text{ от } 60 \text{ до } 225^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,0338 + 0,000162(t - 125) + 0,0000006(t - 125)^2$$

от 125 до 225° C.

3. По Джону [79], для средней и истинной удельных теплоемкостей имеем:

$$\bar{c}_p = 0,02956327 + 0,0304501124(t - 22) - 0,0611519898 \times \\ \times (t - 22)^2 + 0,0645607(t - 22)^3 \text{ от } 22^\circ\text{C и выше};$$

$$c_p = 0,02956327 + 0,0609(t - 22) - 0,063456(t - 22)^2 + \\ + 0,0618243(t - 22)^3,$$

4. Шимпф [76] для истинной теплоемкости дает следующее уравнение:

$$c_p = 0,029462 + 2,15923 \cdot 10^{-5}(t - 17) + 7,33 \cdot 10^{-8}(t - 17)^2.$$

5. Вюст, Мейтен и Дюрер [11] для средней и истинной теплоемкостей получили следующие уравнения:

$$\bar{c}_p = 0,03141 + 5,22 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 0 \text{ до } 270^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,03141 + 10,44 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 0 \text{ до } 270^\circ\text{C};$$

$$\bar{c}_p = 10,31t^{-1} + 0,03107 + 5,41 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 270 \text{ до } 1000^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,03107 + 10,42 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 270 \text{ до } 1000^\circ\text{C};$$

6. Данные Андерсона [75] при низких температурах ( $t < -150^\circ\text{C}$ ) совпадают с кривой Дебая при  $\theta = 147$ .

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют в согласии с Келли [150, 215] для истинной молярной теплоемкости Bi (тв.):

$$C_p = 4,49 + 5,40 \cdot 10^{-3}T (\pm 1,5\%; 298^\circ\text{C} - t_{\text{пл}});$$

для Bi (ж)  $C_p = 7,50 (\pm 3\%; t_{\text{пл}} - 1800^\circ\text{C})$ .

7. Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют для Bi (тв)  $C_p = 5,49 + 2,44 \cdot 10^{-3}T (\pm 1\%; 273 - 544,1^\circ\text{K})$ ; для Bi (ж)  $C_p = 7,60 (\pm 5\%; 544,1 - 1273^\circ\text{K})$ .

8. Для висмута в состоянии идеального двухатомного газа Келли [150, 215] рекомендует  $C_p = 8,94 - 0,10 \cdot 10^{-5}T^{-2} (\pm 0,1\%; 298 - 2000^\circ\text{K})$ .

9. Для висмута в состоянии идеального одноатомного газа Келли [215] рекомендует значение  $C_p = 4,97$  в интервале от 298 до 2500° K с точностью 0,1%.

10. В сводке [221] для твердого висмута при температурах, близких к абсолютному нулю (от 0 до 2° K), рекомендуется уравнение  $C_p = (3,2 \pm 0,2) 10^{-7}T + 9,303 \left( \frac{T}{118 \pm 1} \right)^3 \text{ дж/г} \cdot \text{град}.$

Теплота плавления висмута. Данные по теплоте плавления, полученные различными авторами, приведены в табл. 329.

Таблица 329

## ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ВИСМУТА

| Теплота плавления                   |                   | Метод                             | Год  | Литературный источник |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|------|-----------------------|
| атомная<br>кал/г-атом               | удельная<br>кал/г |                                   |      |                       |
| 2642                                | 12,64             | Калориметрически                  | 1848 | [91]                  |
| 2590                                | 12,393            | По скорости охлаждения            | 1891 | [92]                  |
| 2642                                | 12,64             | » » »                             | 1902 | [93]                  |
| 2684                                | 12,84             | По уравнению Клаузиуса—Клапейрона | 1915 | [61]                  |
| 2138                                | 10,23             | Калориметрически                  | 1918 | [11]                  |
| 2550                                | 12,2              | »                                 | 1919 | [94]                  |
| 2558                                | 12,24             | »                                 | 1919 | [83]                  |
| 2929                                | 14,10             | По разности теплосодержания       | 1926 | [82]                  |
| 2717                                | 13,0              | » » »                             | 1926 | [58]                  |
| 2320                                | 11,1              | » » »                             | 1928 | [95]                  |
| 2720                                |                   | » » »                             | 1936 | [96]                  |
| 2600 ± 50                           |                   | » » »                             | 1950 | [59]                  |
| 2560                                |                   | Из двойных систем                 | 1936 | [147]                 |
| Рекомендуемые значения <sup>1</sup> |                   |                                   |      |                       |
| 2600                                | —                 | —                                 | —    | [215, 144]            |
| 2630                                | —                 | —                                 | —    | [1]                   |
| 2630                                | —                 | —                                 | —    | [159]                 |
| 2500                                | —                 | —                                 | —    | [170]                 |

<sup>1</sup> Авторы настоящего справочника рекомендуют 2600 кал/г-атом.

Теплота испарения висмута. Данные по теплоте испарения висмута, полученные различными авторами, представлены в табл. 330.

Палатник и Комник [196] определили теплоту конденсации молекулярного пучка висмута плотностью  $7,2 \cdot 10^{33}$  атомов/см<sup>2</sup>·сек на поверхности коллодиевого лака в вакууме, равной 33 кал/г-атом.

Справочник [186] рекомендует при  $t_{кип} = 1627^\circ\text{C}$   $L_{исп} = 42,7$  ккал/г-атом. Справочник [1] рекомендует величину теплоты испарения при температуре кипения ( $1900^\circ\text{K}$ ), равной 41,1 ккал/г-атом.

Кубашевский и Эванс [143] для парциальных теплот испарения Bi и Bi<sub>2</sub> рекомендуют значения, приведенные в табл. 330а.

Таблица 330

## ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ ВИСМУТА

| Теплота испарения     |                   | Условия                                       | Метод                                                | Год  | Литературный источник |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|------|-----------------------|
| атомная<br>кал/г-атом | удельная<br>кал/г |                                               |                                                      |      |                       |
| 42130                 | 201,6             | 1 ат, 1650° C                                 | По Клаузиусу — Клапейрону                            | 1898 | [97]                  |
| 42700                 | 204,3             | В пределах от 0,134 до 6,3 ат<br>1473—2000 °K | По уравнению                                         | 1912 | [98]                  |
|                       |                   |                                               | $4,571 \lg P = 25 - \frac{Q}{T}$<br>(где $p$ — в ат) |      |                       |
| 41300                 | 197,8             | Вакуум, 920° C                                | По количеству подведенной электроэнергии             | 1917 | [62]                  |
| 44800                 | 214,3             | 1 ат, температура кипения                     |                                                      | 1920 | [66]                  |
| 41100                 |                   | 1833° K                                       |                                                      | 1936 | [171]                 |
| 49500 ± 1000          |                   | 25° C                                         | Вычислено                                            | 1958 | [152]                 |
| 52500 ± 1000          |                   | Bi <sub>2</sub>                               |                                                      | 1958 | [152]                 |
| 47500                 |                   | 25° C, Bi                                     |                                                      | 1957 | [176]                 |
| 55300                 |                   | 25° C, Bi <sub>2</sub>                        |                                                      | 1957 | [176]                 |
| 48000                 |                   | 25° C, Bi                                     |                                                      | 1960 | [177]                 |
| 50000                 |                   | 25° C, Bi <sub>2</sub>                        | Метод изотопного обмена                              | 1960 | [177]                 |
| 54000 ± 700           |                   | 0° K                                          |                                                      | 1957 | [191]                 |

Таблица 330а

## ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ ОДНОАТОМНОГО И ДВУХАТОМНОГО ВИСМУТА, ккал/моль [143]

| Молекула висмута | Температура, °C |                    |                    |                    |
|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                  | 25              | 271,3 ( $t_{пл}$ ) | 1680 ( $t_{кип}$ ) | 1790 ( $t_{кип}$ ) |
| Bi               | 46,9 ± 1,5      | 48,9 ± 1,5         | 42,8 ± 2,0         | —                  |
| Bi <sub>2</sub>  | 47,3 ± 2,5      | 52,0 ± 2,0         | —                  | 36,7 ± 3,0         |

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют величину 41,1 ккал/г-атом при температуре кипения ( $1833^\circ\text{K}$ ) и 47,8 ккал/г-атом при  $18^\circ\text{C}$  для Bi и 76,2 ккал/г-атом при  $18^\circ\text{C}$  для Bi<sub>2</sub>.

Энтальпия, энтропия и функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

Энтальпия висмута. Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют следующие, рассчитанные из уравнений теплоемкости, величины энтальпии висмута:

$$T, ^\circ\text{K} \dots 373,1 \ 473,1 \ 573,1 \ 673,1 \ 873,1 \ 1073,1 \ 1273,1$$

$$H_T - H_{298}^0, \text{ кал/моль} \ 622 \ 1270 \ 4470 \ 5230 \ 6750 \ 8270 \ 9790$$

Келли [150, 215] из своих уравнений теплоемкости для твердого и жидкого висмута получил следующие уравнения энтальпии: для Bi (тв.)

$$H_T - H_{298}^0 = 4,49T + 2,70 \cdot 10^{-3}T^2 - 1579, \quad (\pm 0,2\%; \ 298 - 544^\circ\text{K});$$

для Bi (ж)

$$H_T - H_{298}^0 = 7,50T + 180 \quad (\pm 0,2\%; \ 544 - 1800^\circ\text{K}).$$

Ниже (см. табл. 337—339) приводятся энтальпии, рассчитанные по уравнениям Келли для висмута [215] (для газообразного висмута приводятся величины из таблицы Стэлла и Синка [144]).

Энтальпии висмута при низких температурах, вычисленные в сводке [221] на основе данных по низкотемпературным теплоемкостям [217—220], приведены в табл. 331.

Таблица 331

ЭНТАЛЬПИЯ ВИСМУТА [221], кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0^0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0^0$ |
|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| 1                   | 0,00079       | 8                   | 0,51          | 100                 | 362           |
| 2                   | 0,00117       | 10                  | 1,29          | 160                 | 705           |
| 3                   | 0,0062        | 15                  | 5,55          | 260                 | 1310          |
| 4                   | 0,0216        | 25                  | 23,6          | 280                 | 1430          |
| 6                   | 0,144         | 50                  | 108           | 300                 | 1555          |

Энтальпия двухатомного висмута. Келли на основе своего уравнения [150] теплоемкости для висмута в состоянии идеального двухатомного газа составил уравнение энтальпии:

$$H_T - H_{298}^0 = 8,94T + 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} - 2699, \quad (\pm 1\%; \ 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Величины энтальпий, рассчитанных по этому уравнению, приведены в табл. 332.

Таблица 332

ЭНТАЛЬПИЯ ВИСМУТА [150]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 300                 | 16                            | 900                 | 5360                          | 1500                | 15190                         |
| 400                 | 900                           | 1000                | 6250                          | 1600                | 11615                         |
| 500                 | 1790                          | 1100                | 7140                          | 1700                | 12510                         |
| 600                 | 2685                          | 1200                | 8040                          | 1800                | 13400                         |
| 700                 | 3575                          | 1300                | 8930                          | 1900                | 14295                         |
| 800                 | 4465                          | 1400                | 13400                         | 2000                | 15190                         |

Келли [215] на основе значения теплоемкости составил следующее уравнение энтальпии одноатомного висмута в состоянии идеального газа:

$$H_T - H_{298}^0 = 4,97T - 1482, \quad (\pm 0,1\%; \ 298 - 3000^\circ\text{K}).$$

Величины энтальпий, рассчитанных по этому уравнению, приведены в табл. 333.

Таблица 333

ЭНТАЛЬПИЯ ВИСМУТА, РАССЧИТАННАЯ КЕЛЛИ [215]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{C}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль |
|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 400                 | 505                           | 1000                | 3485                          | 2200                | 9470                          |
| 500                 | 1005                          | 1200                | 4980                          | 2400                | 10485                         |
| 600                 | 1500                          | 1400                | 5475                          | 2600                | 11510                         |
| 700                 | 1995                          | 1600                | 6470                          | 2800                | 12545                         |
| 800                 | 2495                          | 1800                | 7465                          | 3000                | 13600                         |
| 900                 | 2990                          | 2000                | 8465                          |                     |                               |

Энтропия висмута. По Кордсу [99],  $S_{298} = 14,65$  э. е. По Брунсу [100], при  $25^\circ\text{C}$   $S_{298} = 15,2$  э. е.; при температуре плавления  $19,4$  э. е.

При графическом интегрировании кривой теплоемкостей, полученной Андерсоном [75], и экстраполяции ее по уравнению Дебая с  $\theta = 147$   $S_{298,1^\circ} = 12,4$  кал/г-атом·град.

По Де Сорбо [208],  $S_{298} = 13,56$  э. е.

Кубашевский и Эванс [143] и Россини [159] рекомендуют  $S_{298} = 13,6 \pm 0,6$  э. е. Стэлл и Синке [144] рекомендуют  $S_{298} = 13,58$  э. е.

Для газообразного висмута Россини и др. [159] рекомендуют для Bi  $S_{298} = 44,67$  э. е.; для Bi<sub>2</sub>  $S_{298} = 65,4$  э. е.

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют: для Bi (тв)  $13,6 \pm 0,6$  э. е., для Bi (г)  $44,68 \pm 0,01$  э. е., для Bi<sub>2</sub> (г)  $65,4 \pm 0,2$  э. е.

Келли и Кинг [216] для кристаллического и газообразного висмута рассчитали следующие величины энтропии: для Bi (кр)  $S_{298} = 13,5 \pm 0,2$  э. е., для Bi (г)  $S_{298} = 44,67 \pm 0,01$  э. е., для Bi<sub>2</sub> (г)  $S_{298} = 65,4 \pm 0,2$  э. е.

Келли [215], исходя из своих уравнений теплоемкости для кристаллического и жидкого висмута, рассчитал следующие величины энтропии (табл. 334).

Аналогичным образом получены величины энтропий для одноатомного висмута в состоянии идеального газа (табл. 335).

Таблица 334

ЭНТРОПИЯ ВИСМУТА,  
ПО КЕЛЛИ [215], кал/моль·град

| Т, °К          | $S_T - S_{298}^0$ | Т, °К | $S_T - S_{298}^0$ |
|----------------|-------------------|-------|-------------------|
| <b>Твердый</b> |                   |       |                   |
| 400            | 1,87              | 1000  | 13,37             |
| 500            | 3,41              | 1100  | 14,09             |
| 544,5          | 4,2               | 1200  | 14,74             |
|                |                   | 1300  | 15,34             |
| <b>Жидкий</b>  |                   |       |                   |
| 544,5          | 8,80              | 1400  | 15,89             |
| 600            | 9,54              | 1500  | 16,41             |
| 700            | 10,70             | 1600  | 16,90             |
| 800            | 11,70             | 1700  | 17,35             |
| 900            | 12,58             | 1800  | 17,78             |

Таблица 335

ЭНТРОПИЯ ВИСМУТА В СОСТОЯНИИ  
ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО  
ГАЗА, ПО КЕЛЛИ [215], кал/моль·град

| Т, °К | $S_T - S_{288}^0$ | Т, °К | $S_T - S_{298}^0$ |
|-------|-------------------|-------|-------------------|
| 400   | 1,46              | 1600  | 8,35              |
| 500   | 2,57              |       |                   |
| 600   | 3,48              | 1800  | 8,93              |
| 700   | 4,24              | 2000  |                   |
| 800   | 4,90              | 2200  | 9,46              |
| 900   | 5,49              | 2400  | 9,94              |
| 1000  | 6,01              | 2600  | 10,79             |
| 1200  | 6,92              | 2800  | 11,18             |
| 1400  | 7,68              | 3000  | 11,54             |

Энтропия плавления висмута. Россини [159] для энтропии плавления висмута дает величину 4,83 э. е. Принимая для теплоты плавления величину 2600 кал/г-атом, рекомендованную в настоящем справочнике, получаем

$$\Delta S_{пл} = \frac{2600}{544,2} = 4,79 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

Энтропия испарения висмута. Принимая для теплоты испарения при 1833° К величину 41 100 кал/моль, получаем  $\Delta S_{исп}^0 = 22,4$  ккал/г-атом·град.

Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$ . В табл. 336 приведены величины  $\Phi'$  и  $\Phi''$ , рассчитанные по данным [150].

Стэлл и Синке [144], используя данные Келли [150, 151] и других авторов по термодинамическим свойствам висмута, рассчитали теплоемкости, энтальпии, энтропии и приведенные потенциалы висмута в различных агрегатных состояниях, а также висмута в состояниях идеального одноатомного и двухатомного газа; они рассчитали также теплоты и изобарные потенциалы перехода из стандартного состояния в состояние идеального одно и двухатомного газов. Эти величины приведены в табл. 337—339.

Таблица 336

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  и  $\Phi''$  ДЛЯ ВИСМУТА  
кал/моль·град

| Т, °К                  | $\Phi'$ | $\Phi''$ | Т, °К         | $\Phi'$ | $\Phi''$ |
|------------------------|---------|----------|---------------|---------|----------|
| <b>Кристаллический</b> |         |          | <b>Жидкий</b> |         |          |
| 298                    | 8,45    | 13,60    | 700           | 14,27   | 16,35    |
| 400                    | 10,00   | 13,86    | 800           | 15,60   | 17,41    |
| 500                    | 11,25   | 14,33    | 900           | 16,64   | 18,38    |
| 544                    | 11,76   | 14,57    | 1000          | 17,64   | 19,18    |
|                        |         |          | 1100          | 18,49   | 19,90    |
| <b>Жидкий</b>          |         |          |               |         |          |
| 544                    | 12,14   | 14,60    | 1200          | 19,29   | 20,55    |
| 600                    | 12,80   | 15,30    | 1300          | 19,84   | 21,17    |

Таблица 337

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ВИСМУТА В СТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ: ТВЕРДЫЙ МЕЖДУ 298 и 544,5 °К, ЖИДКИЙ МЕЖДУ 544,5 и 1832 °К, ГАЗООБРАЗНЫЙ ВЫШЕ 1832° К [144]

| Т, °К | $C_p$ , кал/моль·град | $H_T^0 - H_{298}^0$ , кал/моль | $S_T^0$ , кал/моль·град | $\Phi'$ , кал/моль·град | Т, °К | $C_p$ , кал/моль·град | $H_T^0 - H_{298}^0$ , кал/моль | $S_T^0$ , кал/моль·град | $\Phi''$ , кал/моль·град |
|-------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 298   | 6,11                  | 0                              | 13,58                   | 13,58                   | 1700  | 7,50                  | 12930                          | 30,93                   | 23,33                    |
| 300   | 6,11                  | 11                             | 13,62                   | 13,59                   | 1800  | 7,50                  | 13680                          | 31,36                   | 23,76                    |
| 400   | 6,65                  | 650                            | 15,45                   | 13,83                   | 1900  | 5,00                  | 55460                          | 53,87                   | 24,69                    |
| 500   | 7,19                  | 1340                           | 16,99                   | 14,31                   | 2000  | 5,01                  | 55970                          | 54,13                   | 26,15                    |
| 600   | 7,50                  | 4680                           | 23,12                   | 15,32                   | 2100  | 5,03                  | 56470                          | 54,38                   | 27,49                    |
| 700   | 7,50                  | 5430                           | 24,28                   | 16,53                   | 2200  | 5,04                  | 56970                          | 54,61                   | 28,72                    |
| 800   | 7,50                  | 6180                           | 25,28                   | 17,56                   | 2300  | 5,07                  | 57480                          | 54,84                   | 29,85                    |
| 900   | 7,50                  | 6930                           | 26,16                   | 18,46                   | 2400  | 5,09                  | 57980                          | 55,05                   | 30,90                    |
| 1000  | 7,50                  | 7680                           | 26,95                   | 19,27                   | 2500  | 5,12                  | 58490                          | 55,26                   | 31,87                    |
| 1100  | 7,50                  | 8430                           | 27,67                   | 20,01                   | 2600  | 5,15                  | 59010                          | 55,46                   | 32,77                    |
| 1200  | 7,50                  | 9180                           | 28,32                   | 20,67                   | 2700  | 5,19                  | 59530                          | 55,66                   | 33,62                    |
| 1300  | 7,50                  | 9930                           | 28,92                   | 21,29                   | 2800  | 5,23                  | 60050                          | 55,85                   | 34,41                    |
| 1400  | 7,50                  | 10680                          | 29,47                   | 21,85                   | 2900  | 5,27                  | 60570                          | 56,03                   | 35,15                    |
| 1500  | 7,50                  | 11430                          | 29,99                   | 22,37                   | 3000  | 5,32                  | 61100                          | 56,21                   | 35,85                    |
| 1600  | 7,50                  | 12180                          | 30,48                   | 22,87                   |       |                       |                                |                         |                          |

Таблица 338

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ВИСМУТА  
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА,  
ПО СТЕЛЛУ И СИНКЕ [144]

| T, °K | C <sub>p</sub> , кал/моль·град | H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кал/моль | S <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль·град | Ф <sup>0</sup> , кал/моль·град | Для пере-<br>хода из<br>стандарт-<br>ного сос-<br>тояния <sup>1</sup> |                                         | T, °K | C <sub>p</sub> , кал/моль·град | H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кал/моль | S <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль·град | Ф <sup>0</sup> , кал/моль·град | Для пере-<br>хода из<br>стандарт-<br>ного сос-<br>тояния <sup>1</sup> |                                         |
|-------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|       |                                |                                                                        |                                             |                                | ΔH <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль                               | ΔZ <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль |       |                                |                                                                        |                                             |                                | ΔH <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль                               | ΔZ <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль |
| 298   | 4,97                           | 0                                                                      | 44,67                                       | 44,67                          | 47500                                                                 | 38231                                   | 1700  | 4,98                           | 6967                                                                   | 53,32                                       | 49,23                          | 11537                                                                 | 3474                                    |
| 300   | 4,97                           | 9                                                                      | 44,70                                       | 44,67                          | 47498                                                                 | 38174                                   | 1800  | 4,90                           | 7465                                                                   | 53,60                                       | 49,46                          | 11285                                                                 | 1253                                    |
| 400   | 4,97                           | 506                                                                    | 46,13                                       | 44,87                          | 47356                                                                 | 35084                                   | 1900  | 5,00                           | 7964                                                                   | 53,87                                       | 49,68                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 500   | 4,97                           | 1003                                                                   | 47,24                                       | 45,24                          | 47163                                                                 | 32038                                   | 2000  | 5,01                           | 8465                                                                   | 54,13                                       | 49,90                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 600   | 4,97                           | 1500                                                                   | 48,14                                       | 45,64                          | 44320                                                                 | 29308                                   | 2100  | 5,03                           | 8966                                                                   | 54,38                                       | 50,12                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 700   | 4,97                           | 1996                                                                   | 48,91                                       | 46,06                          | 44056                                                                 | 26825                                   | 2200  | 5,04                           | 9470                                                                   | 54,61                                       | 50,31                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 800   | 4,97                           | 2493                                                                   | 49,57                                       | 46,46                          | 43813                                                                 | 24381                                   | 2300  | 5,07                           | 9975                                                                   | 55,84                                       | 50,51                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 900   | 4,97                           | 2990                                                                   | 50,16                                       | 46,84                          | 43560                                                                 | 21960                                   | 2400  | 5,09                           | 10483                                                                  | 55,05                                       | 50,69                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1000  | 4,97                           | 3487                                                                   | 50,68                                       | 47,20                          | 43307                                                                 | 19577                                   | 2500  | 5,12                           | 10994                                                                  | 55,26                                       | 50,87                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1100  | 4,97                           | 3984                                                                   | 51,16                                       | 47,54                          | 43054                                                                 | 17215                                   | 2600  | 5,15                           | 11508                                                                  | 55,46                                       | 51,04                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1200  | 4,97                           | 4480                                                                   | 51,59                                       | 47,86                          | 42800                                                                 | 14876                                   | 2700  | 5,19                           | 12025                                                                  | 55,66                                       | 51,21                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1300  | 4,97                           | 4977                                                                   | 51,99                                       | 48,17                          | 42547                                                                 | 12556                                   | 2800  | 5,23                           | 12546                                                                  | 55,85                                       | 51,37                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1400  | 4,97                           | 5474                                                                   | 52,35                                       | 48,44                          | 42294                                                                 | 10262                                   | 2900  | 5,27                           | 13071                                                                  | 56,03                                       | 51,53                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1500  | 4,97                           | 5971                                                                   | 52,70                                       | 48,72                          | 42041                                                                 | 7976                                    | 3000  | 5,32                           | 13600                                                                  | 56,21                                       | 51,68                          | 0                                                                     | 0                                       |
| 1600  | 4,98                           | 6469                                                                   | 53,02                                       | 48,98                          | 41789                                                                 | 5725                                    |       |                                |                                                                        |                                             |                                |                                                                       |                                         |

<sup>1</sup> Стандартное состояние: до 544,5° К — твердый висмут, от 544,05 до 1832° К — жидкий висмут, свыше 1832° К — одноатомный газ.

Таблица 339

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ВИСМУТА  
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА,  
ПО СТЕЛЛУ И СИНКЕ [144]

| T, °K | C <sub>p</sub> , кал/моль·град | H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>298,15</sub> <sup>0</sup> , кал/моль | S <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль·град | Ф <sup>0</sup> , кал/моль·град | Для перехода из стан-<br>дартного состояния <sup>1</sup> |                                         |
|-------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|       |                                |                                                                           |                                             |                                | ΔH <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль                  | ΔZ <sub>T</sub> <sup>0</sup> , кал/моль |
| 298   | 8,83                           | 0                                                                         | 65,40                                       | 65,40                          | 55300                                                    | 43899                                   |
| 300   | 8,83                           | 16                                                                        | 65,46                                       | 65,41                          | 55294                                                    | 43828                                   |
| 400   | 8,88                           | 900                                                                       | 68,00                                       | 65,76                          | 54900                                                    | 40060                                   |
| 500   | 8,90                           | 1790                                                                      | 69,98                                       | 66,40                          | 54410                                                    | 36410                                   |
| 600   | 8,91                           | 2685                                                                      | 71,62                                       | 67,15                          | 48625                                                    | 33397                                   |
| 700   | 8,92                           | 3575                                                                      | 72,99                                       | 67,89                          | 48015                                                    | 30914                                   |
| 800   | 8,93                           | 4465                                                                      | 74,18                                       | 68,60                          | 47405                                                    | 28509                                   |
| 900   | 8,93                           | 5360                                                                      | 75,23                                       | 69,28                          | 46800                                                    | 26181                                   |
| 1000  | 8,93                           | 6250                                                                      | 76,17                                       | 69,92                          | 46190                                                    | 23920                                   |
| 1100  | 8,93                           | 7140                                                                      | 77,02                                       | 70,53                          | 45580                                                    | 21732                                   |
| 1200  | 8,94                           | 8040                                                                      | 77,80                                       | 71,10                          | 44980                                                    | 19588                                   |
| 1300  | 8,94                           | 8930                                                                      | 78,51                                       | 71,65                          | 44370                                                    | 17499                                   |
| 1400  | 8,94                           | 9830                                                                      | 79,18                                       | 72,16                          | 43770                                                    | 15434                                   |
| 1500  | 8,94                           | 10720                                                                     | 79,79                                       | 72,65                          | 43160                                                    | 13445                                   |
| 1600  | 8,94                           | 11615                                                                     | 80,37                                       | 73,12                          | 42555                                                    | 11499                                   |
| 1700  | 8,94                           | 12510                                                                     | 80,91                                       | 73,56                          | 41950                                                    | 9565                                    |
| 1800  | 8,94                           | 13400                                                                     | 81,42                                       | 73,98                          | 41340                                                    | 7680                                    |
| 1900  | 8,94                           | 14295                                                                     | 81,91                                       | 74,39                          | —41325                                                   | 7752                                    |
| 2000  | 8,94                           | 15190                                                                     | 82,36                                       | 74,77                          | —41450                                                   | 10350                                   |

<sup>1</sup> Стандартное состояние: до 544,5° К — твердый висмут, от 544 до 1832° К — жидкий висмут, свыше 1832° К — одноатомный газ.

Энергия диссоциации Bi<sub>2</sub> на атомы при 0° К составляет, по Гейдону [185], D<sub>0</sub> = 39,2 ккал/моль.

### § 30. ОКИСЛЫ ВИСМУТА

В литературе описаны следующие окислы висмута: BiO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и перекиси Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, неустойчивые уже при комнатной температуре.

#### Оксид висмута BiO (M = 224,979)

Плотность BiO. Существование кристаллической фазы BiO с собственной структурой не доказано. BiO при нагревании на воздухе выше 140° С окисляется до Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 240° С полностью [127].

Глемзер и Фильцек [155] считают существование BiO сомнительным. Однако в более ранних работах имеются данные по плотности (табл. 340) и теплоте образования BiO.

Таблица 340

ПЛОТНОСТЬ BiO

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Условия<br>определений                                               | Год  | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------|--------------------------|
| 7,153—7,201                    | 19° С, высушен над H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                    | 1901 | [116]                    |
| 7,24—7,28                      | Комнатная температура,<br>высушен над H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1907 | [103]                    |
| 7,55—7,56                      | В токе CO <sub>2</sub>                                               | 1924 | [117]                    |
| 7,16                           | 22° С                                                                |      |                          |

Смесь эквимольных количеств Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi имеет плотность 8,65—8,85 г/см<sup>3</sup>. По Нейссеру [117], отклонение плотности BiO от этой величины может быть объяснено примесью гидроокиси ( $D_{15} = 4,962$ ) и не служит доказательством существования BiO. Славинский [13] рекомендует для плотности BiO величину 7,153—7,201 г/см<sup>3</sup>.

Энергия диссоциации на атомы для BiO при 0° К составляет, по Брюеру [161],  $D_0 = 92 \pm 23$  ккал/моль, по Герцбергу и Спинксу [184],  $D_0 = 66,7$  ккал/моль.

Теплоемкость BiO. Келли и Кинг [216] для газообразного BiO рекомендуют  $C_{p298} = 7,80$  кал/моль·град.

Энтропия BiO. В сводке Латимера [209] для BiO (кр.) рассчитана  $S^0_{298} = 17$  э. е.

По Келли и Кингу [216], для газообразного BiO  $S_{298,15} = 58,9 \pm 1,0$  э. е. (расчет из молекулярных констант [184]).

Термодинамические величины для BiO в состоянии идеального газа. Келли [215], по данным [117 и 184], составил следующие уравнения для энтальпии и теплоемкости BiO в состоянии идеального газа:

$$H_T - H_{298} = 8,637 + 0,10 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,79 \cdot 10^5 T^{-1} - 2847,$$

$$C_p = 8,63 + 0,20 \cdot 10^{-3} T - 0,79 \cdot 10^5 T^{-2} (\pm 0,2\%; 298 - 2000^\circ \text{K}).$$

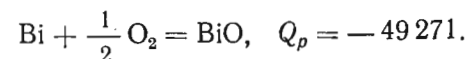
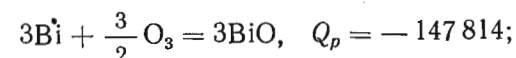
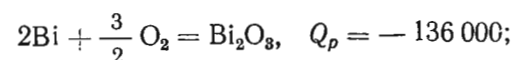
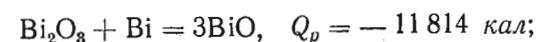
Рассчитанные Келли величины энтальпий и энтропий представлены в табл. 341.

Таблица 341

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ BiO В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО КЕЛЛИ [215]

| T, °K | $H_T - H^0_{298}$<br>кал/моль | $S_T - S^0_{298}$<br>кал/моль·град | T, °K | $H_T - H^0_{298}$<br>кал/моль | $S_T - S^0_{298}$<br>кал/моль·град |
|-------|-------------------------------|------------------------------------|-------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400   | 815                           | 2,35                               | 1000  | 5870                          | 10,18                              |
| 500   | 1645                          | 4,20                               | 1200  | 7730                          | 11,78                              |
| 600   | 2495                          | 5,75                               | 1400  | 9500                          | 13,15                              |
| 700   | 3355                          | 7,07                               | 1600  | 11275                         | 14,33                              |
| 800   | 4220                          | 8,22                               | 1800  | 13055                         | 15,38                              |
| 900   | 5090                          | 9,25                               | 2000  | 14840                         | 16,32                              |

Теплота образования BiO. Танатар [116], сравнивая теплоты растворения в соляной кислоте для Bi, BiO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нашел:



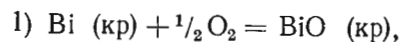
Славинский [13] рекомендует величину теплоты образования BiO—49,471 ккал/моль [161]—50±1 ккал/моль. Россини и др. [159] для твердого BiO—49,85 ккал/моль, для газообразного BiO—16,0 ккал/моль. Брицке, Капустинский и др. [170] для твердого BiO—49,5 ккал/моль.

Коуфлин [158] приводит данные зависимости теплоты образования BiO от температуры (табл. 342).

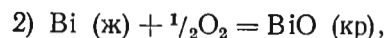
Таблица 342  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{BiO}$   
[158]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$<br>кал/моль |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| 298,16              | $-50000 \pm 5000$          | 1000                | -51000                     |
| 400                 | -49500                     | 1100                | -50500                     |
| 500                 | -49500                     | 1200                | -50500                     |
| 544                 | -49500                     | 1300                | -50500                     |
| 544                 | -52000                     | —                   | —                          |
| 600                 | -51500                     | 1400                | -50000                     |
| 700                 | -51500                     | 1500                | -50000                     |
| 800                 | -51500                     | 1600                | -49500                     |
| 900                 | -51500                     | —                   | —                          |

Изобарный потенциал образования  $\text{BiO}$ . Коуфлин [158] на основе рекомендованных Россини и др. [159] величин энтропий, энтальпий, температур и теплот плавления и образования висмута и его окислов дает следующие оценочные уравнения для изобарного потенциала образования  $\text{BiO}$  (вычисленные по этим уравнениям  $\Delta Z_T^0$  приведены в табл. 343):



$$\Delta Z_T^0 = -50450 - 4,61T \lg T + 35,51T, (298,16 - 544^\circ\text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -52920 - 4,61T \lg T + 40,05T, (544 - 1600^\circ\text{K}).$$

Таблица 343  
ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{BiO}$  (кр) [158]

| $T, ^\circ\text{K}$    | $\Delta Z_T^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta Z_T^0$<br>кал/моль |
|------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| <b>Кристаллический</b> |                            |                     |                            |
| 298,16                 | $-43500 \pm 6000$          | 900                 | -29000                     |
| 400                    | -41000                     | 1000                | -26500                     |
| 500                    | -39000                     | 1100                | -24500                     |
| 544                    | -38000                     | 1200                | -22000                     |
| <b>Жидкий</b>          |                            |                     |                            |
| 544                    | -38000                     | 1300                | -19500                     |
| 600                    | -36500                     | 1400                | -17000                     |
| 700                    | -34000                     | 1500                | -15000                     |
| 800                    | -31500                     | 1600                | -12500                     |

Коуфлин рекомендует также приближенные уравнения для реакции  $\text{Bi (кр)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BiO (кр)}$

$$\Delta Z_T^0 = -49630 + 21,44T;$$

для реакции  $\text{Bi (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BiO (кр)}$

$$\Delta Z_T^0 = -50730 + 23,85T.$$

Брюер [161] рекомендует  $\Delta Z_{298}^0 = -43,5$  ккал/моль. Карпатьянц [210, 211] рассчитал для кристаллического  $\text{BiO}$   $\Delta Z_{298}^0 = -43,2$  ккал/моль, для газообразного  $\text{BiO}$   $\Delta Z_{298}^0 = 11,1$  ккал/моль.

Трехокись висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $M = 465,958$ )

Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [2]. Для устойчивой модификации тип структуры —  $D_{2d}^7$ , пространственная группа  $C42v$  (тетрагональная), количество атомов в элементарной ячейке 8.

Параметры решетки при  $25^\circ\text{C}$  в  $kX$ :  $a = 10,93$ ,  $c = 5,62$ ,  $c/a = 0,514$ .

Для неустойчивой модификации тип структуры  $O_h^4$ , пространственная группа  $Pn3m$  (кубическая), количество атомов в элементарной ячейке 2,  $a = 5,25 \text{ \AA}$ .

В работе [198] при окислении пленок висмута были обнаружены две новые формы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : кубическая с параметром решетки  $a = 5,65 \text{ \AA}$  (названная I) и кубическая с параметром решетки  $a = 7,02 \text{ \AA}$ . Тетрагональная модификация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  рассматривается авторами [198] как сверхструктура модификации I.

Плотность  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . М. П. Славинский [13] рекомендует для устойчивой модификации плотность 8,2 и для неустойчивой при комнатной температуре модификации 8,5 г/см<sup>3</sup>. Значения плотности по литературным данным приведены в табл. 344.

Таблица 344

ПЛОТНОСТЬ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

| Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Температура<br>°C | Год    | Литературный<br>источник |
|--------------------------------|-------------------|--------|--------------------------|
| 8,15                           | —                 | 1873   | [106]                    |
| $8,20 \pm 0,1$                 | 25                | } 1903 | [118]                    |
| $8,55 \pm 0,05$                | 25                |        |                          |
| 8,756                          | 23                | } 1924 | [117]                    |
| 8,929                          | 22                |        |                          |

Температура плавления и превращения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Известно несколько модификаций синтетического  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При комнатной температуре — устойчива тетрагональная и неустойчива кубическая. Первая плавится при  $655-710^\circ\text{C}$  [118, 119], а перегретая до  $820^\circ\text{C}$  выделяет модификацию I, которая превращается при  $704 \pm 4^\circ\text{C}$  в модификацию II. В фарфоровом тигле из расплава можно получить еще модификацию III, выделяющуюся при  $860^\circ\text{C}$  в виде длинных светло-желтых игл. Модификация I существует лишь в интервале  $704-820^\circ\text{C}$  и не может быть закалена до комнатной температуры. Модификации II и III могут быть охлаждены до комнатной температуры.

Температура плавления неустойчивой модификации рекомендуется Славинским [13] равной 860°С, Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют температуру превращения равной 704°С, температуру плавления равной 817°С (для устойчивой модификации). Россини и др. [159] рекомендуют температуру плавления равной 1090°К ≈ 817°С.

Диссоциация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При 1750°С заметного разложения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  не наблюдалось [120]. При многочасовом нагревании в вакууме при 650°С в возгоне, кроме окиси, заметно темное зеркало висмута [110].

Возгонка  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Жоли [119] не наблюдал возгонки, несмотря на длительное нагревание. Рид [120] при нагревании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в окислительной атмосфере до 1750°С не обнаружил разложения. По данным Никольса и Вильбера [121],  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  возгоняется в вольтовой дуге. В вакууме катодной трубки наблюдается возгонка  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  уже при 650°С [110].

Давление насыщенного пара  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Файзер [122] определил давление насыщенного пара  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , сравнивая скорости испарения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и веществ с известным давлением пара:

|                  |       |       |       |       |       |       |      |      |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Температура °С   | 950   | 1000  | 1050  | 1100  | 1150  | 1200  | 1250 | 1300 |
| $P$ , мм рт. ст. | 0,008 | 0,031 | 0,078 | 0,202 | 0,465 | 0,980 | 1,97 | 3,83 |

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют температуру кипения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  равной 1890°С.

Теплоемкость  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В табл. 345 приведены данные по истинной теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученные Андерсоном [75].

Таблица 345

ИСТИННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

| Температура |       | $C_p$<br>кал/моль·град | Температура |       | $C_p$<br>кал/моль·град |
|-------------|-------|------------------------|-------------|-------|------------------------|
| °С          | °К    |                        | °С          | °К    |                        |
| -212,6      | 60,6  | 9,50                   | -106,8      | 166,4 | 20,85                  |
| -209,5      | 63,7  | 10,89                  | -97,4       | 175,8 | 21,49                  |
| -204,5      | 68,7  | 11,24                  | -84,7       | 188,5 | 22,35                  |
| -199,2      | 73,6  | 11,64                  | -75,0       | 198,2 | 22,95                  |
| -190,6      | 82,6  | 12,85                  | -59,9       | 213,3 | 23,87                  |
| -184,9      | 89,3  | 13,32                  | -34,8       | 238,4 | 24,88                  |
| -171,8      | 101,4 | 14,72                  | -11,1       | 262,1 | 26,17                  |
| -160,2      | 113,0 | 16,31                  | -1,8        | 271,4 | 26,29                  |
| -154,6      | 118,6 | 16,86                  | 6,5         | 279,7 | 26,54                  |
| -130,1      | 143,1 | 18,93                  | 16,1        | 289,3 | 26,25                  |
| -117,5      | 155,7 | 19,96                  |             |       |                        |

Кривая теплоемкости Андерсона совпадает в своей нижней части с кривой Дебая при  $\theta = 97$ . В пределах 50—180°К она может быть выражена уравнением

$$C = D\left(\frac{97}{T}\right) + 2E\left(\frac{225}{T}\right) + 2E\left(\frac{568}{T}\right).$$

Усредненные величины низкотемпературных теплоемкостей  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  рекомендуются Брицке, Капустинским и др. [170]:

|                       |      |      |      |       |       |       |       |
|-----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $T$ , °К              | 10   | 25   | 50   | 100   | 150   | 200   | 298,1 |
| $C_p$ , кал/моль·град | 0,49 | 2,95 | 7,33 | 15,04 | 19,48 | 23,10 | 27,13 |

Эти величины приводятся и в новом справочнике Келли и Кинга [216].

Данные по средним теплоемкостям  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученные различными авторами, приведены в табл. 346.

Таблица 346

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

| Средняя температура |       | Пределы температур, °С |     | Теплоемкость           |                               | Год  | Литературный источник |
|---------------------|-------|------------------------|-----|------------------------|-------------------------------|------|-----------------------|
| °С                  | °К    | от                     | до  | удельная<br>кал/г·град | молекулярная<br>кал/моль·град |      |                       |
| 54,5                | 327,7 | 12                     | 97  | 0,0609                 | 28,44                         | 1841 | [107]                 |
| 60                  | 333,2 | 20                     | 100 | 0,0568                 | 26,93                         | 1913 | [123]                 |
| 112                 | 385,2 | 20                     | 204 | 0,0598                 | 27,87                         |      |                       |
| 166                 | 439,2 | 20                     | 312 | 0,0604                 | 28,15                         |      |                       |
| 217                 | 490,2 | 20                     | 414 | 0,0616                 | 28,71                         |      |                       |
| 266,5               | 539,7 | 20                     | 503 | 0,0623                 | 29,03                         |      |                       |

Россини и др. [159] рекомендуют  $C_{p, 298} = 27,2$  кал/моль·град. Келли [150, 215] и Кубашевский и Эванс [143] дают следующее уравнение теплоемкости твердого  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :

$$C_p = 27,74 + 8,00 \cdot 10^{-3}T, (\pm 3\%; 298 - 800^\circ\text{К}).$$

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют для твердого  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

$$C_p = 23,27 + 11,05 \cdot 10^{-3}T, (\pm 2\%; 273 - 777^\circ\text{К}).$$

Теплота плавления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Кубашевский и Эванс [143] для теплоты плавления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (при 817°С) рекомендуют величину 6,8 ккал/моль.

Россини и др. [159] принимает теплоту плавления равной также 6,8 ккал/моль, а энтропию плавления равной 6,2 э. е.

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют 6,8 ккал/моль. Келли [147] из бинарных систем рассчитал  $\Delta H_{пл} = 6800$  ккал/моль и  $\Delta S_{пл} = 6,24$  э. е.

Энтальпия  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют следующие, рассчитанные из своего уравнения теплоты величины энтальпии:

|                               |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$           | 373,1 | 473,1 | 573,1 | 673,1 | 873,1 |
| $H_T - H_{298}^0$ , ккал/моль | 2680  | 5520  | 8410  | 11400 | 18360 |

Келли [150], интегрируя свое уравнение теплоемкости, получает следующее уравнение для энтальпии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при повышенных температурах:

$$H_T - H_{298}^0 = 24,74T + 4,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 7732, (\pm 2\%; 298 - 800^\circ\text{K})$$

Ниже приводятся энтальпии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , рассчитанные Келли [150] по этому уравнению:

|                               |      |      |      |       |       |
|-------------------------------|------|------|------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$           | 400  | 500  | 600  | 700   | 800   |
| $H_T - H_{298}^0$ , ккал/моль | 2770 | 5630 | 8550 | 11550 | 14620 |

Крестовников, Вендрих, Фейгина [174] предлагают следующее уравнение для энтальпии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :

$$H_T - H_0^0 = 23,27T + 5,525 \cdot 10^{-3}T^2.$$

В табл. 347 приводятся энтальпии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , рассчитанные по этому уравнению.

Таблица 347

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ПО [174], ккал/моль

| $t, ^\circ\text{C}$ | $H_T - H_0^0$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $H_T - H_0^0$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $H_T - H_0^0$ |
|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| 0                   | 6770          | 200                 | 12240         | 400                 | 18160         |
| 50                  | 8090          | 250                 | 13680         | 450                 | 19710         |
| 100                 | 9450          | 300                 | 15150         | 500                 | 21290         |
| 150                 | 10830         | 350                 | 16640         | 550                 | 22890         |
|                     |               |                     |               | 600                 | 24530         |

Энтропия  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Графическим интегрированием кривой теплоемкостей и экстраполированием до  $0^\circ\text{K}$  по уравнению Дебая с  $\theta = 97$  Андерсон получил [75]  $S_{298} = 36,2$  ккал/моль·град.

Келли и Кинг [216] рекомендуют, исходя из данных Андерсона [75],  $S_{298} = 36,2 \pm 0,6$  ккал/моль·град. Кубашевский и Эванс [143], Россини [159], Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют  $S_{298} = 36,2 \pm 0,7$  ккал/моль·град.

Келли [150], исходя из своего уравнения теплоемкости, рассчитал следующие величины энтропий для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (табл. 348).

Теплота образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Значения теплоты образования по литературным источникам приведены в табл. 349.

Таблица 348

ЭНТРОПИЯ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ПО КЕЛЛИ [150]  
кал/моль·град

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T - S_{298}^0$ | $S_T^0$ |
|---------------------|-------------------|---------|
| 400                 | 7,99              | 44,19   |
| 500                 | 14,36             | 50,56   |
| 600                 | 19,69             | 55,89   |
| 700                 | 24,31             | 60,51   |
| 800                 | 28,41             | 64,61   |

Таблица 349

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

| Теплота образования      |                   | Год  | Литературный источник |
|--------------------------|-------------------|------|-----------------------|
| молекулярная<br>кал/моль | удельная<br>кал/г |      |                       |
| -137800                  | -295              | 1892 | [124]                 |
| -136000                  | -201              | 1908 | [125]                 |
| -138100                  | —                 | 1955 | [212]                 |

Справочник [1] рекомендует теплоту образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (тв) при  $18^\circ\text{C}$  равной 135,5 ккал/моль.

Для стандартной теплоты образования Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют  $-138,0 \pm 4,0$  ккал/моль. М. П. Славинский [13] рекомендует  $-136,8$  ккал/моль, Россини и др. [159] и Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют  $-137,9$  ккал/моль. Очевидно, можно принять величину  $-138,0$  ккал/моль. Теплоты образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при различных температурах приведены в табл. 350.

Изобарный потенциал образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Андерсон [75], используя теплоту образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и энтропии  $\text{O}_2$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (последние две величины найдены им самим), вычислил при  $25^\circ\text{C}$   $\Delta Z^0 = -118\,000$  ккал.

Кортюм [162] рекомендует  $\Delta Z_{298}^0 = -118,7$  ккал/моль.

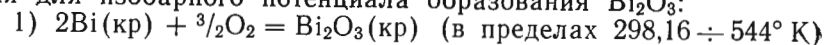
Таблица 350

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кр)  
и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ж)  
ПО ДАННЫМ КОУФЛИНА [158]

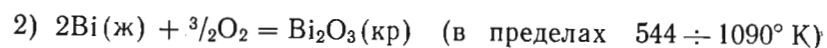
| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$<br>кал/моль | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta H_T^0$<br>кал/моль |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| Кристаллический     |                            | 1000                | 140000                     |
| 298                 | 138000                     | 1090                | 139500                     |
|                     | $\pm 10000$                | Жидкий              |                            |
| 400                 | 137500                     | 1090                | 133000                     |
| 500                 | 137000                     | 1100                | 132500                     |
| 544                 | 137000                     | 1200                | 131500                     |
| 544                 | 142000                     | 1300                | 130500                     |
| 600                 | 142000                     | 1400                | 129000                     |
| 700                 | 141500                     | 1500                | 128000                     |
| 800                 | 141000                     | 1600                | 126500                     |
| 900                 | 140500                     |                     |                            |

Примечание. В интервале температур 298—544° К висмут кристаллический, в интервале 544—1600° К — жидкий.

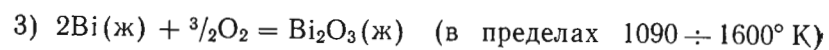
Коуфлин [158] на основе рекомендованных Россини и др. [159] величин энтропий, энтальпий, температур и теплот плавления и образования висмута и его окислов дает следующие уравнения для изобарного потенциала образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :



$$\Delta Z_T^0 = -139\,000 - 11,56T \lg T + 2,15 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,3 \cdot 10^5 T^{-1} + 96,52T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -142\,270 + 2,30T \lg T - 3,25 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,3 \cdot 10^5 T^{-1} + 67,55T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -147\,350 - 32,84T \lg T + 0,75 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,3 \cdot 10^5 T^{-1} + 174,59T.$$

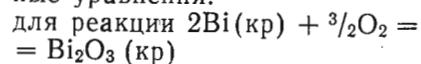
Таблица 351  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кр)  
и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ж) [158]

| $T, ^\circ\text{K}$    | $\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$ |
|------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| <b>Кристаллический</b> |                                  |                     |                                  |
| 298                    | -118500                          | 1000                | -71000                           |
|                        | $\pm 10000$                      | 1090                | -65000                           |
| 400                    | -112000                          | <b>Жидкий</b>       |                                  |
| 500                    | -106000                          | 1090                | -65000                           |
| 544                    | -103000                          | 1100                | -64500                           |
| 544                    | -103000                          | 1200                | -58000                           |
| 600                    | -99000                           | 1300                | -52000                           |
| 700                    | -92000                           | 1400                | -46000                           |
| 800                    | -85000                           | 1500                | -40000                           |
| 900                    | -78000                           | 1600                | -34500                           |

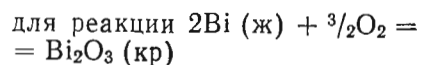
Примечание. В интервале температур  $298-544^\circ \text{K}$  висмут кристаллический, в интервале  $544-1600^\circ \text{K}$  — жидкий.

Вычисленные по этим уравнениям  $\Delta Z_T^0$  приведены в табл. 351.

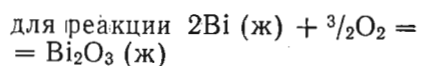
Коуфлин для изобарного потенциала образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  рекомендует также приближенные уравнения:



$$\Delta Z_T^0 = -137\,500 + 23,85T.$$



$$\Delta Z_T^0 = -141\,050 + 69,94T,$$



$$\Delta Z_T^0 = -128\,060 + 58,29T.$$

Функция  $\Phi''$  для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ниже приведены значения функции  $\Phi''$ , рассчитанные по данным [150] и табл. 351:

|                                              |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$                          | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   |
| $\Phi'', \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ | 37,24 | 39,26 | 41,64 | 44,01 | 55,26 |

### Четырехокись висмута $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ( $M = 481,958$ )

$\text{Bi}_2\text{O}_4$  теряет кристаллизационную воду при  $160-170^\circ \text{C}$  [126]. Согласно Брюеру [161], высшие окислы висмута неустойчивы при давлении 1 атм даже в атмосфере кислорода.

Плотность  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ .  $D = 5,60 \text{ г/см}^3$  [127].

Диссоциация  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ .  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  переходит в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при нагревании в токе кислорода выше  $300^\circ \text{C}$ , в токе  $\text{CO}_2$  при  $245-250^\circ \text{C}$  [127].  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  разлагается при  $160^\circ \text{C}$ , а гидрат уже при  $100^\circ \text{C}$  выделяет кислород [128].

Изобарный потенциал образования  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ . По Латимеру [209], для  $\text{Bi}_2\text{O}_4$   $\Delta Z_{298}^0 = -109,0 \text{ ккал/моль}$ .

### Пятиокись висмута $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ( $M = 497,957$ )

Кристаллогидрат  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  теряет воду при  $120^\circ \text{C}$ , переходя в красно-коричневый  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

Температура плавления  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , согласно [1], равна  $-150^\circ \text{C}$ .

Плотность  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ .  $D = 5,10 \text{ г/см}^3$  [1, 127].

Диссоциация  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Разлагается при долгом соприкосновении с водой, образуя гидраты низших окислов. В токе кислорода переходит при  $250^\circ \text{C}$  в  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , при  $305^\circ \text{C}$  — в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [127]. Гидрат  $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  теряет  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}$  в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  без нагревания, при  $100^\circ \text{C}$  быстро переходит в  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [128].

Энтропия  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Харт [213] для кристаллического  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  рассчитал  $S_{298}^0 = 35,7 \text{ э. е.}$

### § 31. СУЛЬФИДЫ ВИСМУТА

Синтетической химии известны два сульфида висмута —  $\text{BiS}$  (или  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ ) и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Индивидуальное существование доказано лишь для  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Пелабон [101] доказывал существование  $\text{BiS}$ , опираясь на результаты термического анализа, но позднее согласился с мнением Атена [102], который отрицает существование  $\text{BiS}$ .

Герасимов [200] получил данные, указывающие на существование  $\text{BiS}$  в расплаве  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  с малым содержанием серы. В справочнике Хансена и Андерко [153] рекомендуется диаграмма Атена. Принципиально такая же диаграмма рекомендуется Волом [224], использующим вариант Фогеля и Мессенхаузе-на [225].

Уразов, Большаков, Федоров, Василевская [201] также получили данные, аналогичные данным Атена, и отрицают существование  $\text{BiS}$  в твердом состоянии.

**Моносульфид висмута BiS ( $M = 241,044$ )**

BiS — черный, темно-серый порошок без блеска. Плотность (согласно [103])  $7,6\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$ . В справочнике [1] рекомендуется плотность  $7,7 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ . Температура плавления моносульфида висмута приведена в табл. 352.

Таблица 352  
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ BiS

| Температура      |                  | Год  | Литературный источник |
|------------------|------------------|------|-----------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |      |                       |
| 685              | 958,2            | 1909 | [101]                 |
| 718              | 991,2            | 1915 | [104]                 |
| 680              | 953,2            | 1919 | [105]                 |

Россини и др. [159] рекомендуют температуру плавления BiS равной  $958^\circ\text{K} \approx 685^\circ\text{C}$ .

**Сульфид висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $M = 514,152$ )**

Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [2, 3]. Тип структуры  $D5_8$ . Пространственная группа  $Pbnm$  (орторомбическая). Количество молекул  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в элементарной ячейке 4. Параметры решетки при  $25^\circ\text{C}$  (в Å):  $a = 11,13$ ,  $b = 11,27$ ,  $c = 3,97$ .

Плотность  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Плотность, согласно [106], составляет  $7,39 \text{ г/см}^3$ . Эта же величина рекомендуется М. П. Славинским [13] и справочником [1].

Температура плавления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Температура плавления, по Славинскому [13], составляет  $685^\circ\text{C}$ , по Кубашевскому и Эвансу [143] — ниже  $750^\circ\text{C}$ . Согласно же диаграмме Bi — S, соединение  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  сублимирует. Келли [147] рекомендует температуру плавления равной  $1020^\circ\text{K}$ .

Летучесть, давление насыщенного пара  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  возгоняется в небольших количествах при высоких температурах в токе  $\text{CO}_2$ . В вакууме перегоняется без разложения при  $740^\circ\text{C}$  (Дамм, Крафт [110]); Кольмейер [111] дал описание явлений, сопровождающих нагревание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :

- $225^\circ\text{C}$  — первый дым,
- $300\text{--}750^\circ\text{C}$  — нормальное нагревание,
- $760^\circ\text{C}$  — жидкость бурлит,
- $825^\circ\text{C}$  — сильное бурление,
- выше  $825^\circ\text{C}$  — дым, медленное нагревание,
- $1130^\circ\text{C}$  — большое поглощение тепла,
- $1210\text{--}1330^\circ\text{C}$  — нормальное нагревание,
- $1330^\circ\text{C}$  — задержка в нагревании, отщепление серы,
- $1410\text{--}1440^\circ\text{C}$  — очень медленное повышение точки кипения,
- $1535^\circ\text{C}$  — наивысшая достигнутая температура в печи.

Исакова [226] исследовала суммарное давление пара природного висмутита  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (содержащего 78,1% Bi и 18,1% S) методом переноса (в атмосфере аргона) и статическим методом (в кварцевых реакционных сосудах). Результаты представлены в табл. 353. На основе этих данных Исакова рекомендует уравнение зависимости давления пара висмутита (при  $700\text{--}1150^\circ\text{C}$ ):

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{7650}{T} + 7,05.$$

Таблица 353  
ДАВЛЕНИЕ ПАРА ПРИРОДНОГО ВИСМУТИТА ВИСМУТА [226]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{мм рт. ст.}$ | $\lg p$ | Метод          |
|---------------------|------------------------|---------|----------------|
| 700                 | $2,88 \times 10^{-1}$  | -0,541  | Переноса       |
| 800                 | $7,94 \times 10^{-1}$  | -0,1    |                |
| 850                 | 1,698                  | 0,23    |                |
| 900                 | 2,924                  | 0,466   |                |
| 1000                | 11,91                  | 1,076   |                |
| 700                 | $2,88 \times 10^{-1}$  | -0,541  | Статистический |
| 800                 | 1,39                   | 0,143   |                |
| 950                 | 5,346                  | 0,728   |                |
| 1000                | 17,66                  | 1,247   |                |
| 1100                | 32,89                  | 1,517   |                |
| 1150                | 45,39                  | 1,657   |                |

Теплоемкость  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . До последнего времени имелись только данные измерений, проведенных Реньо [107] в 1841 г., который рекомендовал в интервале от  $11,5$  до  $99^\circ\text{C}$  величину средней теплоемкости, равную  $\bar{C}_p = 30,86 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Эта величина приводилась в большинстве справочников. На основе данных Реньо Келли [148, 215] рекомендовал уравнение для теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в интервале от  $298$  до  $1000^\circ\text{K}$ :

$$C_p = 28,90 + 6,10 \cdot 10^{-3} T.$$

Однако последние данные измерений низкотемпературной теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , полученные Романовским и Тарасовым [214], использовавшими адиабатический калориметр, приводят к  $C_{p, 298} = 5,83 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , что значительно меньше величины Реньо. В табл. 354 приведены результаты их работы.

Таблица 354  
ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , ПО [214]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль $\times$<br>$^\circ\text{град}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль $\times$<br>$^\circ\text{град}$ |
|---------------------|---------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|
| 65                  | 2,88                                              | 200                 | 5,38                                              |
| 80                  | 3,40                                              | 220                 | 5,50                                              |
| 100                 | 3,97                                              | 250                 | 5,63                                              |
| 120                 | 4,43                                              | 280                 | 5,77                                              |
| 150                 | 4,93                                              | 290                 | 5,80                                              |
| 180                 | 5,22                                              | 300                 | 5,84                                              |

Теплота плавления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Согласно Келли [147] (из двойных систем), теплота плавления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  составляет 8,9 ккал/моль. Эта же величина рекомендуется также Кубашевским и Эвансом [143] и Брицке и Капустинским [170].

Энтродия  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Келли [148] из рассчитанной им энтропии образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   $\Delta S_{298} = -16,3$  э. е. и энтропий элементов:  $\text{Bi}$   $S_{298} = 13,6$  и  $S_{\text{ромб.}}$   $S_{298} = 7,64$  э. е. определил энтропию  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   $S_{298} = 33,8$  э. е.

Кубашевский и Эванс [143] по данным [154] рекомендуют для  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   $S_{298} = 37,2$  э. е.; в справочнике Россини и др. [159] указывается  $S_{298} = 35,3$  э. е. В работе [214] рассчитано  $S_{298}^0 = 47,9$  э. е. Сводка [211] рекомендует  $S_{298}^0 = 37,1$  э. е.

Энтродия плавления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Келли [147] для энтропии плавления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  рекомендует величину  $\Delta S_{\text{пл}} = 8,73$  э. е.

Теплота образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Теплоты образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , определенные различными авторами, приведены в табл. 355.

Таблица 355

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 

| $\Delta H_{298}^0$<br>кал/моль | Метод определения                                                                                                       | Год  | Литературный источник |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------------|
| -39800                         | Из констант восстановления водородом и диссоциации $\text{Bi}_2\text{S}_3$<br>$2 \text{Bi} (\text{ж}) + 3/2 \text{S}_2$ | 1925 | [108]                 |
| -44010                         |                                                                                                                         | 1937 | [148]                 |
| -80580<br>(при 600° С)         |                                                                                                                         | 1937 | [203]                 |
| -31085<br>(при 25° С)          | $2 \text{Bi} (\text{тв}) + 3 \text{S} (\text{г})$                                                                       | 1937 | [203]                 |
| -32500                         |                                                                                                                         | 1939 | [204]                 |
| -42200                         |                                                                                                                         | 1943 | [154]                 |
| -40000                         | Из реакции диссоциации $\text{Bi}_2\text{S}_3$<br>Вычислено по правилу Менделеева с поправками                          | 1960 | [183]                 |

Келли [148] рекомендует следующее уравнение зависимости теплоты образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  от температуры:

$$\Delta H_T^0 = -15420 + 7,40T - 8,91 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Теплота образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  из элементов по реакции  $2\text{Bi}(\text{тв}) + 4\text{S}(\text{г}) = \text{Bi}_2\text{S}_3$ , рекомендуемая в основных современных справочниках (ккал/моль):

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| Вейбке, Кубашевский [154]        | —32,5  |
| Брицке, Капустинский и др. [170] | —44,0  |
| Россини и др. [159]              | —43,80 |

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Кубашевский, Эванс [143] | —42,2  |
| Бокрис и др. [223]       | —43,8  |
| Келли [148]              | —44,01 |

Изобарный потенциал образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Брицке и Капустинский [115] на основании константы диссоциации  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  подсчитали изобарный потенциал образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  на 1 моль  $\text{S}_2$ :

|                               |        |        |        |       |
|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| Температура, °К               | 687    | 783    | 882    | 996   |
| Изобарный потенциал, кал/моль | —29610 | —23370 | —16890 | —9470 |

Герасимов [203] при изучении реакции  $2\text{Bi}(\text{ж}) + 3/2\text{S}_2 = \text{Bi}_2\text{S}_3 (\text{тв})$  вывел следующую зависимость для  $\Delta Z$ :

$$\Delta Z = -80580 + 62,02T.$$

Ниже приводятся значения  $\Delta Z$ , по [203]:

|                           |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T, °К                     | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   |
| — $\Delta Z^0$ , кал/моль | 49570 | 43370 | 37340 | 30960 | 24760 |

Келли [148] и Ланге [172], принимая  $\Delta Z_{298}^0 = -39140$  кал/моль, рекомендуют следующее уравнение зависимости изобарного потенциала образования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  от температуры:



$$\Delta Z_T^0 = -45420 - 17,04T \lg T + 8,91 \cdot 10^{-3}T^2 + 60,59T.$$

Россини и др. [159] рекомендуют  $\Delta Z_{298}^0 = -39,4$  ккал/моль.

Диссоциация  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  может быть нагрет до 100° С без потери веса. При 200° С вес немного убывает, но затем остается постоянным при длительном нагревании до темно-красного каления (Розе [112]). При нагревании до белого каления в токе  $\text{CO}_2$  можно почти полностью удалить серу (Шнейдер [109] и Мурло [113]). Разложение  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  начинается в токе  $\text{N}_2$  выше 300° С (Мозер, Нейссер [114]).

Давление диссоциации  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  вычисляли из опытных констант равновесия  $1/3 \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{H}_2 = 2/3 \text{Bi}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{S}$  Еллинек и Цаковский [108], Брицке и Капустинский [115], Герасимов [203] с учетом растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в жидком висмуте, Шенк и Форст [204]; Герасимов [205] определял также давление диссоциации  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  непосредственно методом потока (табл. 355а).

Таблица 355а

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 

| $t^\circ, \text{C}$         | $\frac{1}{t^\circ \text{C}} \cdot 10^3$ | $\lg P_{\text{S}_2} (\text{атм})$ | $t^\circ, \text{C}$ | $\frac{1}{t^\circ \text{C}} \cdot 10^3$ | $\lg P_{\text{S}_2} (\text{атм})$ |
|-----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Еллинек и Цаковский [108]   |                                         |                                   | Герасимов [203]     |                                         |                                   |
| 440                         | 1,402                                   | -6,27                             | 400                 | 1,485                                   | -8,270                            |
| 515                         | 1,269                                   | -5,10                             | 450                 | 1,383                                   | -7,200                            |
| Брицке и Капустинский [115] |                                         |                                   | 500                 | 1,293                                   | -6,150                            |
| 414                         | 1,455                                   | -9,497                            | 550                 | 1,215                                   | -5,214                            |
| 510                         | 1,277                                   | -6,264                            | 600                 | 1,145                                   | -4,410                            |
| 609                         | 1,134                                   | -3,970                            | Герасимов [205]     |                                         |                                   |
| 723                         | 1,004                                   | -2,574                            | 650                 | 1,083                                   | -2,542                            |
|                             |                                         |                                   | 750                 | 0,977                                   | -1,674                            |

## § 32. ХЛОРИДЫ ВИСМУТА

Диаграмма плавкости системы  $\text{Bi}-\text{Cl}$  изучалась Герцем и Гутманом [103], Эггинком [50] и Марино и Бекарелли [54]. Все эти исследователи пришли к различным результатам. По Эггинку, имеются хлориды:  $\text{BiCl}$ ,  $\text{BiCl}_2$  и  $\text{BiCl}_3$ .

Эггинк [50] тщательно исследовал диаграмму плавкости и не нашел соединения  $\text{BiCl}_2$ .

Марино и Бекарелли [54], исследуя системы  $\text{Bi}-\text{Cl}$  и  $\text{Bi}-\text{Br}$ , пришли к следующему выводу: системы, содержащие 5–85%

Таблица 356

ЛИКВИДУС ДИАГРАММЫ  
 $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$  [103]

| Содержание $\text{BiCl}_3$ % | Температура плавления $^\circ\text{C}$ | Содержание $\text{BiCl}_3$ % | Температура плавления $^\circ\text{C}$ |
|------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| 54                           | 225                                    | 79,2                         | 164                                    |
| 63,9                         | 158                                    | 84,7                         | 177                                    |
| 66,7                         | 163                                    | 94,3                         | 193                                    |
| 69,4                         | 162                                    | 100                          | 227                                    |
| 77,5                         | 156                                    |                              |                                        |

$\text{BiCl}_3$ , образуют выше  $320^\circ\text{C}$  два жидких слоя (верхний — черный, нижний — белый, блестящий, металлический). При охлаждении ниже  $320^\circ\text{C}$  в нижнем слое образуются кристаллы  $\alpha$  переменного состава; точка плавления их также непостоянна и точно не определена, она выше точки плавления чистых компонентов. При  $240^\circ\text{C}$  кристаллы  $\alpha$  превращаются в кристаллы  $\beta$ , которые плавятся при  $260^\circ\text{C}$ .

Второй слой при охлаждении дает эвтектику  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$  при  $180^\circ\text{C}$ .

Герц и Гутман [103] изучали диаграмму плавкости системы  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ ; полученные ими результаты указывают на существование  $\text{BiCl}_2$  (табл. 356).

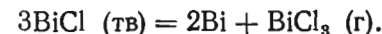
Более новые данные по системе  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$  получены в работе Дарнелла, Иосима и др. [180], где на основе результатов термического анализа построена фазовая диаграмма (см. также работу Соколовой [194]).

Однохлористый висмут  $\text{BiCl}$  ( $M=244,433$ )

По Эггинку [50],  $\text{BiCl}$  получается при нагревании смеси висмута с треххлористым висмутом при 40%-ном избытке висмута до  $330^\circ\text{C}$ . Корбет [181] указывает, что при  $323^\circ\text{C}$  происходит диспропорционирование  $\text{BiCl}$  по реакции  $3\text{BiCl} (\text{тв}) = 2\text{Bi} (\text{тв}) + \text{BiCl}_3 (\text{г})$ .

Соколова [194] считает  $\text{BiCl}$  неустойчивым, Брюер [179] — метастабильным.

В работе [178] методом Кнудсена изучалось давление  $\text{BiCl}_3$  при диспропорционировании  $\text{BiCl} (\text{тв})$ :



Был сделан вывод о метастабильности  $\text{BiCl}$  в отношении продуктов диспропорционирования. Для реакции  $3\text{BiCl} (\text{тв}) = 2\text{Bi} (\text{ж}) + \text{BiCl}_3 (\text{г})$  измерены давления диспропорционирования:

$$\lg P_{\text{BiCl}_3} (\text{атм}) = \frac{-6360 \pm 60}{T} + (9,29 \pm 0,14).$$

Для этой реакции

$$\Delta Z_T^0 = (0,735 \pm 0,306) + (0,00303 \pm 0,00072) T \text{ ккал/моль } \text{BiCl}_3,$$

$$\Delta H = 0,735 \text{ ккал/моль}; \Delta S = 3,03 \pm 0,72 \text{ э. е.}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 1,638 \pm 0,375 \text{ ккал/моль } \text{BiCl}_3.$$

По данным [178], для образования  $\text{BiCl} (\text{кр})$

$$\Delta Z_{298}^0 = -25,0 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{298} = -18,0 \text{ э. е.}$$

$\Delta H_{298}^0 = -30,4 \text{ ккал/моль}$  и там же определена  $S_{298}^0 = 22 \text{ э. е.}$

Термодинамические величины для  $\text{BiCl}$  в состоянии идеального газа. Келли и Кинг [216], исходя из молекулярных констант, приведенных в работах [175, 184], рекомендуют для газообразного  $\text{BiCl}$   $C_{p,298} = 8,62 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$  и  $S_{298}^0 = 60,9 \pm 0,5 \text{ э. е.}$

Стивенсон [175] из молекулярных констант определил  $S_{298}^0 = 60,9 \pm 0,5$  э. е. для газообразного  $\text{BiCl}$ . Россини [159] рекомендует  $S_{298}^0 = 58,9$  кал/моль·град.

Келли [215], исходя из данных работ [175 и 184] по молекулярным константам, составил следующие уравнения для теплоемкости и энтальпии  $\text{BiCl}$  в состоянии идеального газа (точность 0,1%, интервал 298—2000° К):

$$C_p = 8,93 - 0,26 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$H_T - H_{298}^0 = 8,93T + 0,26 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 2750.$$

Рассчитанные Келли по этим уравнениям энтальпии и энтропии  $\text{BiCl}$  приведены в табл. 357.

Таблица 357

ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ  $\text{BiCl}$  В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА,  
ПО КЕЛЛИ [215]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 400                 | 885                           | 2,55                               | 1000                | 6205                          | 10,67                              |
| 500                 | 1765                          | 4,52                               | 1200                | 7985                          | 12,29                              |
| 600                 | 2650                          | 6,13                               | 1400                | 9770                          | 13,67                              |
| 700                 | 3535                          | 7,42                               | 1600                | 11555                         | 14,86                              |
| 800                 | 4425                          | 8,68                               | 1800                | 13340                         | 15,91                              |
| 900                 | 5315                          | 9,73                               | 2000                | 15130                         | 16,85                              |

В работе [214] для газообразного  $\text{BiCl}$  рассчитана  $\Delta H_{298}^0 = 7$  ккал/моль. Россини и др. [159] рекомендуют следующие термодинамические константы для газообразного  $\text{BiCl}$ :

$$\Delta H_{298}^0 = +10,7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta Z_{298}^0 = +5,2 \text{ ккал/моль}.$$

Энергия диссоциации на атомы при 0° К составляет, по Герцбергу и Спинксу [184],  $D_0 = 69$  ккал/моль, по Гейдону [185],  $D_0 = 67 \pm 4,6$  ккал/моль.

### Двухлористый висмут $\text{BiCl}_2$ ( $M = 279,886$ )

Это соединение Эггинком [50] не найдено. Но, согласно Славинскому [13], его существование подтверждается многочисленными работами.  $\text{BiCl}$  может быть получен в виде маслообразной черной массы действием хлора на висмут, а также восстановлением треххлористого висмута фосфором, серебром, цинком,

ртутью, оловом. Брюер [179] считает двухлористый висмут неустойчивым. Температура плавления, согласно [13], равна 163° С.

При нагревании  $\text{BiCl}_2$  разлагается на  $\text{Bi}$  и  $\text{BiCl}_3$  начиная от 300° С. При нагревании на воздухе получается  $\text{BiOCl}$ , в атмосфере хлора — желто-красный  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8$ .

Плотность  $\text{BiCl}_2$ , согласно [103], составляет 4,85—4,88 г/см<sup>3</sup>. Славинский [13] рекомендует плотность равной 4,86 г/см<sup>3</sup>.

### Треххлористый висмут $\text{BiCl}_3$ ( $M = 315,339$ )

Плотность  $\text{BiCl}_3$ . Значения плотности  $\text{BiCl}_3$  приведены в табл. 358.

Таблица 358

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО  $\text{BiCl}_3$

| Плотность | Условия              | Год  | Литературный источник |
|-----------|----------------------|------|-----------------------|
| 4,755     | 25° С (пикнометр.)   | 1921 | [130]                 |
| 4,727     | 25° С (экстрапол.)   | 1931 | [131]                 |
| 4,801     | —79° С               |      |                       |
| 4,883     | —195° С              |      |                       |
| 4,91      | —273° С (экстрапол.) |      |                       |

Справочник [1] рекомендует 4,75 г/см<sup>3</sup> при 25° С. Славинский [13] рекомендует 4,75 г/см<sup>3</sup> при нормальной температуре, а при температуре плавления 3,91 г/см<sup>3</sup>.

Плотность жидкого  $\text{BiCl}_3$ , по данным [133 и 102], приведена в табл. 359.

Таблица 359

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО  $\text{BiCl}_3$

| Температура, °С | Плотность, г/см <sup>3</sup> |          |
|-----------------|------------------------------|----------|
|                 | по [133]                     | по [102] |
| 250             | 3,87                         | —        |
| 260             | 3,84                         | 3,85     |
| 270             | 3,82                         | 3,84     |
| 280             | 3,80                         | 3,83     |
| 290             | 3,77                         | 3,81     |
| 300             | 3,75                         | 3,79     |
| 310             | 3,73                         | 3,77     |
| 320             | 3,71                         | 3,74     |
| 330             | 3,69                         | 3,71     |
| 340             | 3,66                         | 3,67     |
| 350             | 3,64                         | —        |

Таблица 360

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{BiCl}_3$

| Температура |        | Год  | Литературный источник |
|-------------|--------|------|-----------------------|
| °С          | °К     |      |                       |
| 225—        | 498,2— | 1881 | [127]                 |
| 230         | 503,2  |      |                       |
| 232,5       | 505,7  | 1908 | [50]                  |
| 227         | 500,2  | 1907 | [103]                 |
| 224         | 497,2  | 1916 | [134]                 |
| 224         | 497,2  | 1916 | [54]                  |
| 233         | 506,2  | 1916 | [134]                 |
| 233         | 506,2  | 1917 | [129]                 |
| 232,5       | 505,7  | 1925 | [135]                 |
| 233,5       | 506,7  | 1960 | [166]                 |

Плотность жидкого  $\text{BiCl}_3$  может быть выражена уравнением [129]

$$D = 3,860 - 0,00232(t - 250).$$

Коэффициент термического расширения при  $20-150^\circ\text{C}$   $\alpha = 0,03167$  [132].

Температура плавления  $\text{BiCl}_3$ . Температура плавления  $\text{BiCl}_3$  приведена в табл. 360.

Справочник [1] рекомендует  $t_{\text{пл}} = 230,2^\circ\text{C}$ . Кубашевский и Эванс [143] предлагают  $t_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$ , а Россини и др. [159]  $505^\circ\text{C}$ . По-видимому, лучшим является значение из  $506,7^\circ\text{K}$  [166].

Давление насыщенного пара  $\text{BiCl}_3$ . Данные различных авторов приведены в табл. 361 и 362.

Таблица 361

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{BiCl}_3$ 

| Температура      |                  | Давление пара<br>мм рт. ст. |                  | Литературный<br>источник | Температура      |                  | Давление пара<br>мм рт. ст. |                  | Литературный<br>источник |
|------------------|------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | наблю-<br>денное            | вычис-<br>ленное |                          | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | наблю-<br>денное            | вычис-<br>ленное |                          |
| 94,1             | 367,3            | 19,8                        |                  | [137]                    | 429,1            | 702,3            | 627,1                       | 624,1            | [138]                    |
| 212,3            | 485,5            | 36,7                        |                  |                          | 433,1            | 706,2            | 682,5                       | 672,3            | [138]                    |
| 287,3            | 560,5            | 56                          |                  |                          | 434              | 707,2            | 707,2                       | 701,7            | [137]                    |
| 338,3            | 611,6            | 86,5                        | 86,4             |                          | 438,9            | 712,1            | 749,6                       | 738,0            | [138]                    |
| 348,9            | 622,1            | 107,0                       | 112,2            | [138]                    | 439              | 712,2            | 755,5                       | —                | [137]                    |
| 362,9            | 636,1            | 160,0                       | 158,5            |                          | 439,8            | 713,0            | 758,4                       | 758,3            | [138]                    |
| 371,4            | 644,6            | 238                         | —                |                          | 440,3            | 713,5            | 751,4                       | 766,6            |                          |
| 374,4            | 647,6            | 207,2                       | 203,8            |                          | 440,7            | 713,9            | 765,2                       | 773,5            |                          |
| 378,7            | 651,9            | 226,2                       | 224,7            | [137]                    | 435—             | 708,2—           | 760                         | —                | [139]                    |
| 388,4            | 661,6            | 289,7                       | 276,8            |                          | 441              | 714,1            | —                           | —                | [137]                    |
| 393,1            | 666,3            | 309,3                       | 307,0            |                          | 448,2            | 715,4            | 760                         | —                |                          |
| 396,8            | 670,0            | 325,2                       | 310,3            |                          | 445,1            | 718,3            | 831,5                       | —                | [140]                    |
| 396,3            | 669,5            | 325,6                       | 331,0            | [138]                    | 447              | 720,2            | 760                         | —                |                          |
| 403,2            | 676,4            | 408,4                       | —                |                          | 447,9            | 721,1            | 885,2                       | 877,7            |                          |
| 408,2            | 681,4            | 413,5                       | 416,7            |                          | 454,9            | 728,1            | 1000,8                      | 991,4            | [138]                    |
| 407,6            | 680,8            | 415,4                       | 411,7            | [137]                    | 460,9            | 734,1            | 1098,3                      | 1098,3           |                          |
| 416,2            | 689,4            | 480,1                       | 488,0            |                          | 466,0            | 739,2            | 1205,0                      | 1198,3           |                          |
| 421,8            | 695,0            | 546,0                       | 543,7            |                          | 468,8            | 742,0            | 1235,0                      | —                | [137]                    |
| 424,9            | 698,1            | 570,6                       | 575,7            | [138]                    | 472,3            | 745,5            | 1328,7                      | 1327,1           | [138]                    |
| 426,5            | 699,7            | 569,7                       | 594,4            |                          |                  |                  |                             |                  |                          |

Зависимость давления насыщенного пара  $\text{BiCl}_3$  от температуры. Евневич и Суходский [138] дают уравнение

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = \frac{-42,5041}{T} + 1,75 \lg T + 0,001585 + 4,97924.$$

Кубашевский и Эванс [143] в интервале от температуры плавления до температуры кипения рекомендуют следующее уравнение:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -5980T^{-1} - 7,05 \lg T + 31,38.$$

Дарнелл и Иосим [178] дают для давления сублимации  $\text{BiCl}_3$  (тв)  $\lg P(\text{мм рт. ст.}) = (-6200 \pm 30) T^{-1} + 9,95 \pm 0,07$  (в интервале от  $371$  до  $468^\circ\text{K}$ ).

Температура кипения, по [1], равна  $447^\circ\text{C}$ . Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют  $t_{\text{кип}} = 441^\circ\text{C}$ . Эту же величину рекомендуют Россини и др. [159] и Брицке, Капустинский и др. [170].

Теплоемкость  $\text{BiCl}_3$ . Тополь, Майер и Рэнсом [166] получили следующие величины для теплоемкости  $\text{BiCl}_3$  (средней):

|                                                            | Твердое        | Жидкое         |
|------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| $T, ^\circ\text{C} \dots \dots \dots$                      | $180+233,5$    | $233,5+285$    |
| $C_p, \text{кал/моль} \cdot \text{град} \dots \dots \dots$ | $26,1 \pm 1,4$ | $34,3 \pm 1,1$ |

Россини и др. [159] рекомендуют для твердого  $\text{BiCl}_3$   $C_{p298} = 19,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Келли и Кинг [216] также рекомендуют для твердого  $\text{BiCl}_3$   $C_{p298} = 19,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Новые экспериментальные данные [166] не согласуются с ранее рекомендованными и их следует предпочесть.

Теплота плавления  $\text{BiCl}_3$ . Подсчитанная как разность теплот испарения и возгонки (из давлений пара) теплота плавления по данным [178] равна  $6,5 \text{ ккал/моль}$ . По калориметрическим определениям [160] теплота плавления  $\text{BiCl}_3$  равна  $5,50 \pm 0,15 \text{ ккал/моль}$ . По данным [166], теплота плавления  $\text{BiCl}_3$  в точке плавления равна при калориметрическом определении  $5,68 \pm 0,08 \text{ ккал/моль}$ , при криоскопическом определении в расплавах  $\text{BiCl}_3$  и галогенидных солей щелочных металлов  $5,48 \pm 0,25 \text{ ккал/моль}$ . В справочниках рекомендуются иные значения.

По Кубашевскому и Эвансу [143], Бричке, Капустинскому [170] и Россини и др. [159], теплота плавления  $\text{BiCl}_3$  равна  $2,6 \pm 0,5$  ккал/моль; Келли [147] из бинарных систем рассчитал 2600 кал/моль и  $\Delta S$  плавления, равной  $5,23$  кал/моль·град.

Следует предпочесть новую экспериментальную величину  $5,6 \pm 0,1$  ккал/моль.

Теплота испарения  $\text{BiCl}_3$ . По Майеру [137], теплота испарения в точке кипения составляет 18,3 ккал/моль.

Евневич и Суходский [138] приводят следующие данные:

|                                       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °К . . . . .             | 600   | 650   | 700   | 713   | 750   |
| $L_{\text{исп}}$ , кал/моль . . . . . | 18905 | 18625 | 18310 | 18220 | 17960 |

По данным [182], при  $260^\circ\text{C}$   $L_{\text{исп}} = 20,4 \pm 0,5$  ккал/моль, при  $300^\circ\text{C}$   $L_{\text{исп}} = 18,9 \pm 0,2$  ккал/моль. По Кубашевскому и Эвансу [143], рекомендуется:

|                                   |                |                |
|-----------------------------------|----------------|----------------|
| Температура, °С . . . . .         | 25             | 441            |
| $L_{\text{исп}}$ , ккал . . . . . | $23,2 \pm 1,5$ | $17,3 \pm 0,5$ |

Россини и др. [159] рекомендуют теплоту испарения при  $441^\circ\text{C}$  равной  $17,35$  ккал/моль; та же величина дается в [170].

Теплота возгонки  $\text{BiCl}_3$ . Из давления пара  $\text{BiCl}_3$  (тв) [178]  $\Delta H_{\text{возг}}^0 = 28,4 \pm 0,1$  ккал/моль в интервале  $371\text{--}468^\circ\text{K}$ . При перерасчете на  $298^\circ\text{K}$  получается  $29,1 \pm 0,1$  ккал/моль ( $\Delta C_p$ , по Кубашевскому и Эвансу, равно для возгонки  $-10,4$  кал/град·моль  $\text{BiCl}_3$ ).

Энтропия  $\text{BiCl}_3$ . Келли и Кинг [216] для твердого  $\text{BiCl}_3$  рассчитали  $S_{298}^0 = 36,3 \pm 2,0$  э. е., исходя из данных Дарнелла и Иосима [178] по энтропии возгонки и принимая для газообразного  $\text{BiCl}_3$   $S_{298}^0 = 85,4 \pm 1,0$  э. е. Авторы [178] этим же путем пришли к величине  $S_{298}^0 = 36,4$  э. е.

Россини и др. [159] рекомендуют для  $\text{BiCl}_3$  твердого  $S_{298}^0 = 45,3$  э. е., для  $\text{BiCl}_3$  газообразного  $S_{298}^0 = 85,3$  э. е.

Бричке, Капустинский и др. [170] рекомендуют соответственно  $S_{298}^0 = 45,8 \pm 4$  э. е. и  $S_{298}^0 = 85,5 \pm 3$  э. е.

Теплота образования  $\text{BiCl}_3$ . Значения теплоты образования  $\text{BiCl}_3$  приведены в табл. 363.

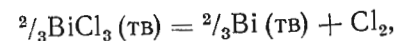
Бричке, Капустинский и др. [170] при  $18^\circ\text{C}$  рекомендуют теплоту образования  $90,6$  ккал/моль. Справочник [1] рекомендует теплоту образования  $90,61$  ккал/моль при  $18^\circ\text{C}$ .

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют теплоту образования при  $298^\circ\text{K}$  равной  $90,6 \pm 2,0$  ккал/моль. Кортюм [162] рекомендует для кристаллического  $\text{BiCl}_3$   $90,61$  ккал/моль, для газообразного  $\text{BiCl}_3$   $64,7$  ккал/моль.

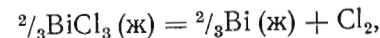
Изобарный потенциал образования  $\text{BiCl}_3$ . Согласно работе [178], для кристаллического  $\text{BiCl}_3$   $\Delta Z_{298}^0 = -73,5$  ккал/моль. Фихте [173] принимает для кристаллического  $\text{BiCl}_3$   $\Delta Z_{298}^0 = -76,23$  ккал/моль, для газообразного  $\Delta Z_{298}^0 = -62,2$  ккал/моль.

Россини и др. [159] для кристаллического  $\text{BiCl}_3$  рекомендуют  $\Delta Z_{298}^0 = -76,23$  ккал/моль, для газообразного  $\Delta Z_{298}^0 = -62,2$  ккал/моль.

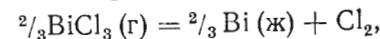
Кубашевский и Эванс [143], основываясь на данных работы [157], рекомендуют следующие уравнения изобарного потенциала образования треххлористого висмута:



$$\Delta Z_T^0 = -62\,400 - 12,05 T \lg T + 66,6T (\pm 3000 \text{ кал}; 298 - 503^\circ\text{K});$$

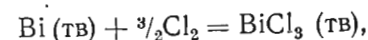


$$\Delta Z_T^0 = -63\,570 - 17,5T \lg T + 83,4T (\pm 4000 \text{ кал}; 544 - 714^\circ\text{K});$$

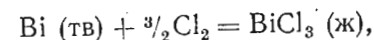


$$\Delta Z_T^0 = -45\,330 + 3,96 T \lg T - 3,42T (\pm 5000 \text{ кал}; 714 - 1500^\circ\text{K}).$$

Фихте [173] рекомендует в соответствующих пределах следующие уравнения для различных реакций образования треххлористого висмута:



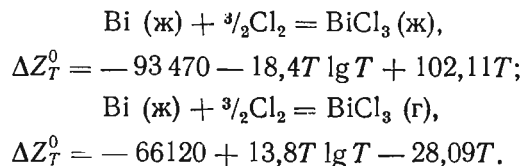
$$\Delta Z_T^0 = -92\,120 - 11,5T \lg T + 81,22T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -91\,510 - 20,7T \lg T + 104,80T;$$

Таблица 363  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{BiCl}_3$

| Теплота образования $\Delta H_{298}^0$ |                | Год  | Литературный источник |
|----------------------------------------|----------------|------|-----------------------|
| молекулярная кал/моль                  | удельная кал/г |      |                       |
| -90630                                 | 287            | 1875 | [136]                 |
| -77580                                 | 246            | 1883 | [136]                 |
| -73600                                 | 233            | 1958 | [178]                 |



Термодинамические величины для  $\text{BiCl}_3$  в состоянии идеального газа. Келли [150, 215], исходя из имеющихся данных по молекулярным константам  $\text{BiCl}_3$  [184], составил следующие уравнения для теплоемкости и энтальпии треххлористого висмута в состоянии идеального газа:

$$C_p = 19,85 - 0,74 \cdot 10^5 T^{-2} (\pm 1\%; 298 - 1000^\circ \text{K}),$$

$$H_T - H_{298}^0 = 19,85T + 0,74 \cdot 10^5 T^{-1} - 6166.$$

Величины энтальпий и энтропий, вычисленные Келли из этих уравнений, приведены в табл. 364.

Таблица 364  
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО  $\text{BiCl}_3$ ,  
ПО КЕЛЛИ [150, 215]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>ккал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>э. е. | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>ккал/моль | $S_T - S_{298}^0$<br>э. е. |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 400                 | 1960                           | 5,66                       | 800                 | 9805                           | 19,24                      |
| 500                 | 3905                           | 10,00                      | 900                 | 11780                          | 21,56                      |
| 600                 | 5865                           | 13,57                      | 1000                | 13760                          | 23,65                      |
| 700                 | 7835                           | 16,61                      |                     |                                |                            |

#### Четыреххлористый висмут $\text{BiCl}_4$ ( $M = 350,792$ )

Температура плавления [1,159] равна  $225^\circ \text{C} \approx 498^\circ \text{K}$ .

Таблица 365  
ПЛОТНОСТЬ  $\text{BiOCl}$

| $t, ^\circ\text{C}$ | Плотность<br>$\text{г/см}^3$ | Год  | Литературный<br>источник |
|---------------------|------------------------------|------|--------------------------|
| 20                  | 7,2                          | 1881 | [127]                    |
| 15                  | 7,117                        | 1900 | [141]                    |

#### Хлорокись висмута $\text{BiOCl}$ ( $M = 260,432$ )

Плотность  $\text{BiOCl}$ . Значения плотности  $\text{BiOCl}$  приведены в табл. 365.

Рекомендованная [1] величина плотности  $7,72 \text{ г/см}^3$ .

$\text{BiOCl}$  при нагревании разлагается, желтеет, затем становится коричневым, при ок-

лаждении окраска исчезает лишь частично, остаток не имеет определенного состава. При светло-красном калении  $\text{BiOCl}$  плавится с выделением пара  $\text{BiCl}_3$  [141, 142].

Герц [142] наблюдал возгонку  $\text{BiOCl}$  при прокаливании в тигле.

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют для  $\text{BiOCl}$  температуру плавления  $218^\circ \text{C}$  и температуру кипения  $461^\circ \text{C}$ .

Энтропия  $\text{BiOCl}$ . Россини [159] рекомендует  $S_{298} = 20,6$  э. е.

Теплота образования  $\text{BiOCl}$ . Теплота образования  $\text{BiOCl}$  приведена в табл. 366.

Россини [159] и Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют  $\Delta H_{298}^0 = -87,3 \pm 0,3$  ккал/моль, Бричке и Капустинский дают величину  $\Delta H_{298}^0 = -89,8$  ккал/моль.

Изобарный потенциал образования  $\text{BiOCl}$ . Россини [159] на основе работы [206] рекомендует  $\Delta Z_{298}^0 = -77,0$  ккал/моль.

Таблица 366  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{BiOCl}$

| $\Delta H_{298}^0$<br>ккал/моль | Методы<br>определения                                                                                  | Год  | Ссылка |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|
| -87,8                           | Расчеты<br>по реакции<br>$\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOCl}_{\text{кр}} + 2\text{HCl}$ | 1883 | [136]  |
| -89,4                           | Измерением<br>э. д. с.                                                                                 | 1918 | [206]  |

### § 33. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

#### Восстановление окислов висмута водородом

$\text{BiO}$  легко восстанавливается водородом при  $300-310^\circ \text{C}$  (Гутбир [145]). При нагревании ниже  $300^\circ \text{C}$  кислорода остается несколько меньше, чем соответствует формуле  $\text{BiO}$  [146].

$\text{Bi}_2\text{O}_4$  при  $265-270^\circ \text{C}$  восстанавливается водородом до  $\text{BiO}$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  при  $215^\circ \text{C}$  восстанавливается водородом до  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , а при  $255^\circ \text{C}$  — до  $\text{Bi}_2\text{P}_3$  (Мюир [146]).

#### Восстановление окислов висмута окисью углерода

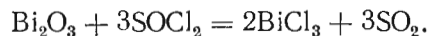
$\text{BiO}$  легко восстанавливается окисью углерода при  $250^\circ \text{C}$  (Мюир [146]). При нагревании в токе  $\text{CO}_2$  выше точки плавления висмута  $\text{BiO}$  разлагается на  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [149].  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  восстанавливается  $\text{CO}$  при  $175^\circ \text{C}$ . После длительной сушки над  $\text{P}_2\text{O}_5$  восстановление начинается лишь при  $430^\circ \text{C}$  [227]. Изучая ход восстановления во времени, Бризли [228] отметил перелом кривой вос-

становления при 300°С в момент достижения состава  $\text{BiO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  начинает восстанавливаться в токе  $\text{CO}$  уже при 75°С [146].

*Действие на окислы висмута  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$   
и других газов*

$\text{BiO}$  при нагревании в токе  $\text{H}_2\text{S}$  ведет себя как смесь  $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}(\text{OH})_3$  [229]. В токе  $\text{SO}_2$  образуется сначала краснокоричневый возгон, содержащий кислород и состоящий из  $\text{BiO}$  и низшего окисла ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) или висмута. После долгого нагревания возгон становится черным, а затем, аналогично  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , переходит в основной сульфат  $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  [230].

Хлористый сульфур  $\text{SOCl}_2$  на холоду не действует на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а при 150—200°С протекает следующая реакция [231]:



$\text{Bi}_2\text{O}_3$  в токе  $\text{SO}_2$  разлагается ниже температуры красного каления с образованием черного порошка, содержащего, кроме сульфата, также  $\text{BiO}$  и  $\text{Bi}$ . При длительном прокаливании до ярко-красного каления получается белый кристаллический порошок состава  $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  [230]. При нагревании в токе  $\text{H}_2\text{S}$  до 270—280°С происходит лишь частичное превращение в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [232]. При более высокой температуре Шуман [233] получил черный сульфид  $\text{Bi}_4\text{S}_3$ , по мнению Мозера и Нейссера [232] являющийся смесью  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

*Восстановление сульфидов висмута водородом*

$\text{BiS}$  восстанавливается в токе водорода до металла [234].  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  медленно восстанавливается в токе водорода [235]. Константу равновесия для реакции  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{H}_2$  изучали Пелабон [235], Еллинек и Цаковский [237], Бричке и Капустинский [238], Герасимов [35, 36], Шенк, Пардун [253], Шенк и Форст [252] (табл. 367).

Таблица 367

КОНСТАНТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ВОДОРОДОМ  
ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

| Температура, °С | $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ | Год  | Литературный источник | Температура, °С | $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ | Год  | Литературный источник |
|-----------------|-------------------------------------------------------|------|-----------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|------|-----------------------|
| 400             | 1,46                                                  | 1933 | [254]                 | 500             | 2,44                                                  | 1933 | [254]                 |
| 400             | 1,36                                                  | 1939 | [252]                 | 500             | 2,70                                                  | 1939 | [252]                 |
| 450             | 2,15                                                  | 1933 | [254]                 | 507             | 3,50                                                  | 1933 | [253]                 |
| 450             | 2,00                                                  | 1939 | [252]                 |                 |                                                       |      |                       |

Примечание. Данные работы [253, 254] искажены термодиффузией.

Пелабон [236] определял состав смеси  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ , находившейся в равновесии с  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$  в запаянной трубке и закаленной быстрым охлаждением. Константы равновесия для смесей  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Bi}$ , насыщенного  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , имеют следующие значения (табл. 368). Для смесей  $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ , содержащих  $\text{BiS}$  меньше 89% (по весу) при 610°С и меньше 14% при 440°С,  $\rho$  и, следовательно, константа равновесия зависят от относительных количеств  $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ , т. е. являются при постоянной температуре функцией концентрации ненасыщенного расплава  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ .

Таблица 368

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ [236]

| Температура, °С | $\rho = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 100}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{S}}}$ | $K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 610             | 89,3                                                                                      | 8,34                                                |
| 440             | 63,7                                                                                      | 1,37                                                |

Данные работ [35, 36] представлены в табл. 369. Константы равновесия реакции  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв) +  $\text{H}_2$  определены при 380—590°С квазистатическим методом [35], а в работе [36] изучено равновесие с водородом расплавов  $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ . В работах [35, 36] учитывалось содержание  $\text{Bi}$  в расплаве, выраженное в его мольной доле  $x$  для расплава  $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (согласно диаграмме  $\text{Bi} - \text{S}$  Атена).

Таблица 369

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ [35, 36]

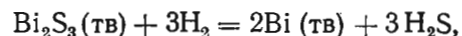
| $t, ^\circ\text{C}$ | $\lg K_p$<br>$\left( K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$ | $x$   | $\lg K'_p$<br>$\left( K'_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot x \right)$ |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 400                 | 0,168                                                                             | 0,982 | 0,160                                                                                       |
| 450                 | 0,251                                                                             | 0,957 | 0,232                                                                                       |
| 500                 | 0,404                                                                             | 0,887 | 0,352                                                                                       |
| 550                 | 0,567                                                                             | 0,780 | 0,459                                                                                       |
| 600                 | 0,753                                                                             | 0,633 | 0,554                                                                                       |

Бричке и Капустинский [238] определили константу равновесия для гетерогенной конденсированной системы динамическим методом:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Температура, } ^\circ\text{C} & \dots\dots\dots & 414 & 510 & 609 & 723 \\ K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} & \dots\dots\dots & 0,29 & 1,90 & 6,0 & 7,60 \end{array}$$

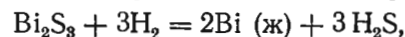
и вычислили давление пара  $\text{S}_2$  над  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Кубашевский и Эванс [143], основываясь на данных Шенка и Форста [252], рекомендуют следующее уравнение для изобарного потенциала реакции восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  водородом:

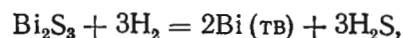


$$\Delta Z_T^0 = 24\,500 + 7,73T \lg T - 114,7 T (\pm 3000; 298 - 544^\circ \text{K}).$$

Келли [148], основываясь на данных Бричке и Капустинского [238], Еллинека и Цаковского [237] и Шенка и Пардуна [253] и пользуясь своими величинами теплот плавления, вывел следующие уравнения для изобарного потенциала реакции



$$\Delta Z_T^0 = 37\,600 + 27,89T \lg T - 0,72 \cdot 10^{-3} T^2 - 135,68T;$$



$$\Delta Z_T^0 = 34\,240 + 38,11T \lg T - 3,32 \cdot 10^{-3} T^2 - 156,05T.$$

Для этой реакции  $\Delta Z_{298,1}^0 = 15540 \text{ кал/моль}$  и  $\Delta H_{298}^0 = 29600 \text{ кал/моль}$ .

#### Восстановление сульфидов висмута углеродом

После нагревания висмутовой руды с углем и хлоридом висмута извлекается выщелачиванием, а при нагревании с углем улетает и улавливается в охлаждаемой камере.

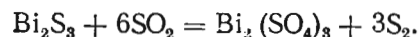
#### Взаимодействие $\text{Bi}_2\text{S}_3$ с другими газами

При воздействии водяного пара на сильно нагретый  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  происходит выделение водорода и частичное восстановление до металлического Bi [239].

Фосген переводит  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в хлорид [240]:



С сернистым газом  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  взаимодействует по реакции



Выше  $400^\circ \text{C}$  сульфат частично разлагается с выделением металла [241].

В токе  $\text{H}_2\text{S}$  выше  $300^\circ \text{C}$   $\text{Bi}_2\text{S}_3$  диссоциирует [232].

Реакции  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  с  $\text{CCl}_4$  и воздухом при  $250$  и  $500^\circ \text{C}$  изучал Брэддок-Роджерс [242].

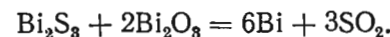
В токе хлора при слабом калении протекает реакция:  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{BiSCl} + \text{BiCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ , при светло-красном калении получается  $\text{BiCl}_3$  [243].

#### Окисление сульфидов висмута

BiS на воздухе устойчив [234], при нагревании на воздухе выделяет  $\text{SO}_2$  [103].

$\text{Bi}_2\text{S}_3$ , полученный путем сплавления висмута с серой и содержащий 16,7% S, начинает разлагаться в токе  $\text{O}_2$  при  $400^\circ \text{C}$ , в токе воздуха при  $500^\circ \text{C}$ , начало саморазогревания при  $420-550^\circ \text{C}$  [244].

При нагревании  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выделяется  $\text{SO}_2$  и получается металлический висмут [245]:



Обратная реакция возможна: при  $480^\circ \text{C}$  висмут присоединяет  $\text{SO}_2$  и превращается в смесь сульфида и окисла; вследствие образования на поверхности металла пленки окисла равновесие не достигается. Равновесие прямой реакции изучено Шенком и Шпекманом [246], измерившими равновесные давления  $\text{SO}_2$ . При наличии избытка  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  получающийся висмут может растворить весь сульфид и при постепенном отнятии  $\text{SO}_2$  давление его падает (табл. 370).

Таблица 370

РАВНОВЕСИЕ  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 = 6\text{Bi} + 3\text{SO}_2$  [246]

| Температура, $^\circ\text{C}$ | P, мм рт. ст. | Температура, $^\circ\text{C}$ | P, мм рт. ст. | Температура, $^\circ\text{C}$ | P, мм рт. ст. |
|-------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|
| 150                           | 0             | 480                           | 214           | 510                           | 584,2         |
| 160                           | 0             | 490                           | 220           | 519                           | 731,4         |
| 400                           | 43,2          | 490                           | 299,0         | 519                           | 742,8         |
| 400                           | 27,4          | 493                           | 328,7         | 522                           | 846,9         |
| 440                           | 65,5          | 510                           | 678,0         | 522                           | 843,0         |
| 450                           | 100,9         | 510                           | 678,0         |                               |               |

Освобождение висмута от серы возможно лишь при обжиге в присутствии большого избытка окисла и при хорошем удалении  $\text{SO}_2$  откачкой.

*Восстановление хлоридов водородом*

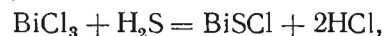
По Мюиру [146], водород восстанавливает  $\text{BiCl}_3$  до  $\text{BiCl}$ , который очень быстро разлагается на  $\text{Bi}$  и  $\text{BiCl}_3$ .  $\text{BiOCl}$  также восстанавливается при нагревании в токе  $\text{H}_2$  до металла; одновременно улетучивается  $\text{BiCl}_3$  [235].

*Нагревание хлоридов на воздухе*

При возгонке  $\text{BiCl}_3$  на воздухе после нагревания до  $120^\circ\text{C}$  остаток состоит из  $\text{BiOCl}$  [247].

*Реакции хлоридов с другими газами*

При нагревании  $\text{BiCl}_3$  с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  взаимодействия нет [146]. В токе  $\text{H}_2\text{S}$  при обычной температуре протекает реакция



а при нагревании до светлокрасного каления образуется  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [243],  $\text{BiOCl}$  в токе  $\text{Cl}$  при красном калении переходит в  $\text{BiCl}_3$ , испаряющийся без остатка. В токе  $\text{H}_2\text{S}$  при  $270^\circ\text{C}$   $\text{BiOCl}$  в течение часа превращается почти нацело в  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [232].

*Восстановление сульфатов водородом*

При сильном нагревании в токе водорода восстанавливается до металла [248].

*Нагревание сульфатов на воздухе*

Разложение начинается при  $405\text{--}418^\circ\text{C}$  [249] с переходом в желтый  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  [250]. При  $570^\circ\text{C}$  начинает выделяться  $\text{SO}_2$  с образованием  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3$ . Выше  $870^\circ\text{C}$  выделяется  $\text{SO}_3$  и получается  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [25].

**Глава VI****ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАДМИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ****§ 34. КАДМИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ( $M = 112,40$ )****Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение**

Аллотропия кадмия. Ормонт [1] указывает на то, что рентгенографические исследования от температуры жидкого воздуха до комнатной ( $1929\text{ г.}$ ) и при более высоких температурах не позволили обнаружить признаков аллотропии. Оуэн и Робертс [2] на основании хода кривых термического расширения кадмия сделали вывод об отсутствии аллотропии у кадмия. Можно считать, что металлический кадмий существует только в одной кристаллической модификации.

Кристаллическая структура кадмия. Тип структуры АЗ. Пространственная группа  $D_{6h}^4$  (гексагональная, плотная упаковка). Параметры решетки спектроскопически чистого кадмия (слабые следы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) при  $25^\circ\text{C}$  [1] (в  $kX$ ):  $a = 2,9731$ ,  $c = 5,6069$ ,  $c/a = 1,882$ , атомный объем  $V = 12,90\text{ см}^3$ .

Для кадмия чистотой 99,94% (0,04%  $\text{Zn}$ ; 0,01%  $\text{Pb}$ ; 0,004%  $\text{Fe}$ ) найдено [1] (в  $kX$ ): при  $26^\circ\text{C}$   $a = 2,9730$ ,  $c = 5,6059$ ; при  $189^\circ\text{C}$ ,  $a = 2,9837$ ,  $c = 5,6498$ .

Оуэн и Робертс [2] измерили параметры решетки кадмия при  $20\text{--}280^\circ\text{C}$ , используя сублимированный металл высокой степени чистоты; уравнения зависимости  $a$ ,  $c$  и  $V$  от  $t^\circ$  (табл. 371) могут быть составлены путем подстановки следующих значений коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  в общее уравнение типа

$$X_{t+20} = X_{20} (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3):$$

|           | $\alpha \cdot 10^6$ | $\beta \cdot 10^9$ | $\gamma \cdot 10^{12}$ |
|-----------|---------------------|--------------------|------------------------|
| $a_0$ . . | 21,7                | $-3_8$             | 13 <sub>4</sub>        |
| $c_0$ . . | 55,8                | $-15_0$            | $-4_7$                 |
| $V$ . .   | 95,1                | 38 <sub>4</sub>    | 4 <sub>9</sub>         |

Таблица 371

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ КАДМИЯ, ПО ОУЭНУ И РОБЕРТСУ [2]

| T, °C                              | a                   | c      | c/a                 | Толщина образца<br>мм |
|------------------------------------|---------------------|--------|---------------------|-----------------------|
| <i>Сублимат на медном листе</i>    |                     |        |                     |                       |
| 49                                 | 2,9746              | 5,6153 | 1,8877              | 0,05                  |
| 76                                 | 2,9763              | 5,6225 | 1,8891              | 0,05                  |
| 85                                 | 2,9771              | 5,6251 | 1,8895              | 0,12                  |
| 100                                | 2,9783              | 5,6304 | 1,8903 <sub>5</sub> | 0,05                  |
| 106                                | 2,9786              | 5,6307 | 1,8903 <sub>5</sub> | 0,05                  |
| 109                                | 2,9784 <sub>5</sub> | 5,6315 | 1,8907 <sub>5</sub> | 0,03                  |
| 123                                | 2,9795              | 5,6360 | 1,8916              | 0,12                  |
| 127                                | 2,9804              | 5,6381 | 1,8917              | 0,05                  |
| 155                                | 2,9823              | 5,6449 | 1,8928              | 0,05                  |
| 176                                | 2,9835 <sub>5</sub> | 5,6490 | 1,8934              | 0,03                  |
| 187                                | 2,9849              | 5,6531 | 1,8939              | 0,05                  |
| <i>Сублимат на кадмиевом листе</i> |                     |        |                     |                       |
| 208                                | 2,9876              | 5,6597 | 1,8944              | —                     |
| 229                                | 2,9887              | 5,6653 | 1,8949              | —                     |
| 254                                | 2,9918              | 5,6695 | 1,8950              | —                     |
| 263                                | 2,9934 <sub>5</sub> | 5,6732 | 1,8952              | —                     |
| 279                                | 2,9958              | 5,6738 | 1,8939              | —                     |

Рентгенографически найдены следующие средние значения параметров решетки при 18°С [2]:  $a = 2,9723_8$ ,  $c = 5,6038_8$ ,  $c/a = 1,8853_2$ .

Эдвардс и др. [3] дают значения параметров чистого кадмия при различных температурах,  $kX$ :

| T, °C | a                   | c                   | c/a                 |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 25    | $2,9734 \pm 0,0001$ | $5,6073 \pm 0,0001$ | $1,8858 \pm 0,0001$ |
| 68    | 2,9764              | 5,6200              | 1,8882              |
| 123   | $2,9799 \pm 0,0000$ | $5,6320 \pm 0,0002$ | $1,8913 \pm 0,0001$ |
| 222   | 2,9876              | 5,6636              | 1,8597              |
| 296   | $2,9956 \pm 0,0000$ | $5,6737 \pm 0,0002$ | $1,8940 \pm 0,0001$ |

Плотность кадмия. Плотность обычного металла при 18—20°С колеблется от 8,64 [4] до 8,6434 г/см<sup>3</sup> [5]. По влиянию наклепа имеются данные, расходящиеся во втором знаке после запятой, что, по-видимому, зависит от степени наклепа (8,6379—8,6603 г/см<sup>3</sup>). Наклеп несколько уменьшает плотность: холоднотянутый 8,6379 г/см<sup>3</sup>, отпущенный при 270°С, 8,6434 г/см<sup>3</sup> [6], прессованный под давлением 10000 ат 8,64766 г/см<sup>3</sup>, непрессованный — 8,6482 г/см<sup>3</sup> [7]. Для плавленного, дегазированного в ва-

кууме, кадмия Эджертона и Ли [8] нашли плотность 8,6437—8,6558 г/см<sup>3</sup>. При очень низкой температуре (—273°С) Герц [9] определил плотность, равную 9,65 г/см<sup>3</sup>. При температуре плавления найдена плотность 8,366 г/см<sup>3</sup> [10].

В табл. 372 приводятся данные зависимости плотности жидкого кадмия от температуры.

Таблица 372

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОГО КАДМИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Температура |       | Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Литературный<br>источник | Температура |        | Плотность<br>г/см <sup>3</sup> | Литературный<br>источник |
|-------------|-------|--------------------------------|--------------------------|-------------|--------|--------------------------------|--------------------------|
| °C          | °K    |                                |                          | °C          | °K     |                                |                          |
| 321         | 594,2 | 8,017                          | [11]                     | 490         | 763,2  | 7,803                          | [11]                     |
| 339         | 612,2 | 8,00                           | [12]                     | 500         | 773,2  | 7,79                           | [13]                     |
| 349         | 622,2 | 7,94                           | [13]                     | 506         | 779,2  | 7,78                           | [13]                     |
| 358         | 631,2 | 7,97                           | [11]                     | 545         | 818,2  | 7,74                           | [13]                     |
| 361         | 634,2 | 7,92                           | [13]                     | 546         | 819,2  | 7,733                          | [11]                     |
| 366         | 639,2 | 7,97                           | [12]                     | 550         | 823,2  | 7,74                           | [13]                     |
| 378         | 651,2 | 7,96                           | [12]                     | 595         | 868,2  | 7,680                          | [11]                     |
| 400         | 673,2 | 7,89                           | [13]                     | 602         | 875,2  | 7,668                          | [11]                     |
| 406         | 679,2 | 7,88                           | [13]                     | 603         | 876,2  | 7,69                           | [13]                     |
| 416         | 689,2 | 7,900                          | [11]                     | 700         | 973,2  | 7,56                           | [14]                     |
| 437         | 710,2 | 7,86                           | [13]                     | 720         | 993,2  | 7,54                           | [14]                     |
| 454         | 727,2 | 7,843                          | [11]                     | 750         | 1023,2 | 7,51                           | [14]                     |
| 466         | 739,2 | 7,82                           | [13]                     |             |        |                                |                          |

Хогнесс [12] для зависимости плотности от температуры жидкого кадмия дает следующее уравнение:

$$D = 8,02 - 0,0011(t - 320).$$

Это уравнение составлено на основании следующих данных:

|                              |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|
| Температура, °C              | 339  | 366  | 378  |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 8,00 | 7,97 | 7,96 |

Коэффициент термического расширения твердого кадмия. Оуэн и Робертс [2] нашли коэффициент  $\frac{1}{x_{20}}$ .

$\frac{dx}{dt}$  при температурах от 20 до 280° С.

Средний коэффициент линейного расширения, определенный по атомному объему, сравнивался с величиной, вычисленной из выражения  $(2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})$  [2], причем разница между ними оказалась небольшой. В табл. 373 приводятся эти значения.

Таблица 373

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ  
ПО ДАННЫМ ОУЭНА И РОБЕРТСА [2]

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\alpha_{\perp} \cdot 10^6$ | $\alpha_{\parallel} \cdot 10^6$ | $\frac{V}{3} \cdot 10^6$ | $\frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \cdot 10^6$ | Среднее значение |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------|
| 20                  | 21,7                        | 55,8                            | 31,7                     | 33,1                                                        | 32,4             |
| 60                  | 22,1                        | 54,1                            | 32,8                     | 32,8                                                        | 32,8             |
| 100                 | 23,7                        | 52,3                            | 34,1                     | 33,2                                                        | 33,6             |
| 150                 | 27,5                        | 49,2                            | 36,0                     | 34,7                                                        | 35,3             |
| 200                 | 33,3                        | 45,5                            | 38,2                     | 37,4                                                        | 37,8             |
| 240                 | 39,5                        | 42,1                            | 40,2                     | 40,4                                                        | 40,3             |
| 280                 | 46,9                        | 38,4                            | 42,4                     | 44,1                                                        | 43,2             |

Температура плавления кадмия с достаточной точностью установлена равной 320,84° С [15].

По работам Мак-Ларена [15] и Бутузова с сотрудниками [16] изменение температуры плавления кадмия с возрастанием давления можно принять равным +0,0062° С на 1 ат, что сравнительно мало отличается от результатов более раннего исследования Джонстона и Адамса [17]: +0,006288° С на 1 ат.

Поверхностное натяжение жидкого кадмия. Клячко [18] по методу отрыва пластинки определил поверхностное натяжение жидкого кадмия, равное  $622 \pm 25$  дин/см при 420° С и вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. Им же приведены данные других исследователей: 815 дин/см (Квинке, 1858—1871 гг.), 810 дин/см (Зидентопф, 1894 г.), 622 дин/см (Хогнес, 1921 г.), 634 дин/см (Матуюа, 1927 г.), 600 дин/см (Биркемшоу, 1926—1935 гг.).

#### Давление насыщенного пара кадмия

Давление насыщенного пара кадмия или температуры его кипения изучали многие авторы (табл. 374).

Таблица 374  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА КАДМИЯ

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{мм рт. ст.}$ | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{мм рт. ст.}$ | Литературный источник |
|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 25                  | 298,2               | $1,45 \cdot 10^{-11}$  | [19]                  | 267                 | 539                 | $1,00 \cdot 10^{-2}$   | [40]                  |
| 138,2               | 411                 | $7,49 \cdot 10^{-6}$   | [39]                  | 270                 | 540,2               | $1,30 \cdot 10^{-2}$   | [27]                  |
|                     | 411,4               | $1,00 \cdot 10^{-7}$   | [23]                  | 272                 | 543,2               | $1,00 \cdot 10^{-2}$   | [28]                  |
|                     | 418                 | $1,16 \cdot 10^{-5}$   | [39]                  | 283                 | 545,2               | $1,26 \cdot 10^{-2}$   | [19]                  |
| 148,8               | 420                 | $1,00 \cdot 10^{-5}$   | [40]                  | 300                 | 556,2               | $2,60 \cdot 10^{-2}$   | [27]                  |
|                     | 422                 | $1,10 \cdot 10^{-5}$   | [23]                  | 300,9               | 573,2               | $5,00 \cdot 10^{-2}$   | [27]                  |
|                     | 428                 | $2,81 \cdot 10^{-5}$   | [39]                  | 302,9               | 574,1               | $2,60 \cdot 10^{-2}$   | [25]                  |
| 169                 | 436                 | $2,85 \cdot 10^{-5}$   | [39]                  | 302,9               | 575,2               | $4,57 \cdot 10^{-2}$   | [19]                  |
| 169                 | 442,2               | $2,82 \cdot 10^{-5}$   | [23]                  | 302,9               | 576,1               | 0,102                  | [23]                  |
| 177                 | 442,2               | $4,00 \cdot 10^{-5}$   | [19]                  | 302,9               | 576,1               | 0,107                  | [22]                  |
|                     | 450,2               | $1,84 \cdot 10^{-4}$   | [25]                  | 303,7               | 576,9               | 0,0833                 | [29]                  |
|                     | 453                 | $1,24 \cdot 10^{-4}$   | [39]                  |                     | 580                 | 0,076                  | [41]                  |
|                     | 455                 | $1,45 \cdot 10^{-4}$   | [39]                  |                     | 585                 | 0,076                  | [42]                  |
|                     | 456                 | $1,00 \cdot 10^{-4}$   | [40]                  | 317                 | 590,2               | 0,093                  | [27]                  |
| 183                 | 456,2               | $2,00 \cdot 10^{-4}$   | [27]                  |                     | 594                 | 0,100                  | [40]                  |
| 187                 | 460,2               | $3,25 \cdot 10^{-4}$   | [25]                  |                     | 594,1               | 0,110                  | [44]                  |
| 197                 | 470,2               | $5,60 \cdot 10^{-4}$   | [25]                  | 321                 | 594,2               | 0,098                  | [19]                  |
|                     | 471                 | $3,47 \cdot 10^{-4}$   | [39]                  | 330                 | 603,2               | 0,100                  | [28]                  |
| 198,5               | 471,7               | $6,05 \cdot 10^{-4}$   | [25]                  | 333                 | 606,2               | 0,165                  | [27]                  |
| 198,7               | 471,9               | $2,68 \cdot 10^{-4}$   | [23]                  | 349,6               | 622,8               | 0,28                   | [22]                  |
| 200                 | 473,2               | $5,00 \cdot 10^{-4}$   | [27]                  | 350                 | 623,2               | 0,285                  | [27]                  |
| 203,8               | 477,0               | $8,00 \cdot 10^{-4}$   | [25]                  | 367                 | 640,2               | 0,478                  | [27]                  |
| 207                 | 480,2               | $9,44 \cdot 10^{-4}$   | [25]                  | 383                 | 656,2               | 0,779                  | [27]                  |
|                     | 481                 | $9,09 \cdot 10^{-4}$   | [39]                  |                     | 657                 | 0,760                  | [41, 42]              |
| 210                 | 481,2               | $5,40 \cdot 10^{-4}$   | [19]                  | 386                 | 659,2               | 1,0                    | [19]                  |
|                     | 485                 | $7,60 \cdot 10^{-4}$   | [42]                  |                     | 666                 | 1,0                    | [40]                  |
| 213,3               | 486,2               | $1,30 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 394                 | 667,2               | 1,0                    | [43]                  |
| 216                 | 489,2               | $1,30 \cdot 10^{-3}$   | [27]                  | 397,6               | 670,8               | 1,176                  | [22]                  |
| 217                 | 490,2               | $1,56 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 400                 | 673,2               | 1,24                   | [27]                  |
| 218                 | 491,2               | $1,86 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 410                 | 683,2               | 1,0                    | [28]                  |
| 220                 | 493,2               | $1,00 \cdot 10^{-3}$   | [28]                  | 417                 | 690,2               | 1,93                   | [27]                  |
|                     | 494                 | $1,00 \cdot 10^{-3}$   | [40]                  | 433                 | 696,2               | 2,93                   | [27]                  |
| 222                 | 495,2               | $1,03 \cdot 10^{-3}$   | [23]                  | 442,2               | 715,2               | 3,705                  | [22]                  |
| 227                 | 500,2               | $2,53 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 450                 | 723,2               | 4,38                   | [27]                  |
| 233                 | 506,2               | $2,90 \cdot 10^{-3}$   | [27]                  | 455                 | 728,2               | 5,0                    | [43]                  |
| 234,5               | 507,7               | $3,60 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 467                 | 730,2               | 6,41                   | [27]                  |
| 237                 | 510,2               | $4,02 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  |                     | 744                 | 7,6                    | [42, 41]              |
| 240,5               | 513,7               | $2,89 \cdot 10^{-3}$   | [23]                  | 473                 | 746,2               | 9,23                   | [27]                  |
| 247                 | 520,2               | $6,27 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 480,9               | 754,1               | 9,06                   | [24]                  |
| 249,9               | 523,1               | $4,65 \cdot 10^{-3}$   | [23]                  | 483                 | 756,2               | 9,23                   | [27]                  |
| 249,9               | 523,1               | $4,82 \cdot 10^{-3}$   | [29]                  | 484                 | 757,2               | 10,0                   | [43]                  |
| 250                 | 523,2               | $6,30 \cdot 10^{-3}$   | [27]                  |                     | 760                 | 10,0                   | [40]                  |
| 255                 | 528,2               | $8,84 \cdot 10^{-3}$   | [25]                  | 495,3               | 768,5               | 12,36                  | [22]                  |
| 262,4               | 530,0               | $7,60 \cdot 10^{-3}$   | [42]                  |                     |                     |                        |                       |
| 262,5               | 535,6               | $9,71 \cdot 10^{-3}$   | [29]                  |                     |                     |                        |                       |
|                     | 535,7               | $1,33 \cdot 10^{-2}$   | [23]                  |                     |                     |                        |                       |

При этих температурах значения  $P$  получены экстраполяцией.

Продолжение табл. 374

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{ мм рт. ст.}$ | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{ мм рт. ст.}$ | Литературный источник |
|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 496,3               | 769,5               | 12,54                   | [24]                  | 658                 | 931,2               | 200                     | [43]                  |
| 500                 | 773,2               | 14,84                   | [27]                  | 667                 | 940,2               | 157                     | [21]                  |
| 500                 | 773,2               | 10,0                    | [19]                  | 667                 | 940,2               | 195                     | [27]                  |
| 516                 | 789,2               | 20,0                    | [43]                  | 672,8               | 946                 | 239,3                   | [22]                  |
| 517                 | 790,2               | 19,9                    | [27]                  | 681                 | 954,2               | 189                     | [21]                  |
| 518,7               | 792,2               | 20,27                   | [24]                  | 684                 | 957,2               | 242                     | [27]                  |
| 526                 | 799,2               | 27,5                    | [21]                  | 686                 | 959,2               | 226                     | [21]                  |
| 533                 | 806,2               | 26,35                   | [27]                  | 700                 | 973,2               | 300                     | [27]                  |
| 537,5               | 810,7               | 29,08                   | [24]                  | 702                 | 975,2               | 262                     | [21]                  |
| 549                 | 822,2               | 22                      | [21]                  | 704                 | 977,2               | 274                     | [21]                  |
| 549                 | 822,2               | 52,2                    | [21]                  | 706                 | 979,2               | 292                     | [21]                  |
| 550                 | 823,2               | 34,7                    | [27]                  | 706,7               | 979,9               | 371,3                   | [22]                  |
| 550                 | 823,2               | 16                      | [20]                  | 707                 | 980,2               | 292                     | [20]                  |
| 551,8               | 825                 | 37,54                   | [24]                  |                     | 981                 | 380                     | [41]                  |
| 552                 | 825,2               | 25                      | [21]                  | 711                 | 884,2               | 400                     | [43]                  |
| 553                 | 826,2               | 40                      | [43]                  | 717                 | 990,2               | 369                     | [27]                  |
| 554,2               | 827,6               | 39,23                   | [24]                  | 721                 | 994,2               | 415                     | [20]                  |
| 560                 | 833,2               | 32                      | [20]                  | 722                 | 995,2               | 342                     | [21]                  |
| 562                 | 835,2               | 77,6                    | [21]                  | 724                 | 997,2               | 355                     | [21]                  |
| 564                 | 837,6               | 47,29                   | [24]                  | 729                 | 1002,2              | 500                     | [19]                  |
| 565                 | 838,2               | 26                      | [21]                  | 729                 | 1002,2              | 381                     | [21]                  |
| 567                 | 840,2               | 45,35                   | [27]                  | 731,3               | 1004,5              | 503,1                   | [22]                  |
| 570,8               | 844                 | 51,81                   | [22]                  | 734                 | 1007,2              | 451                     | [27]                  |
| 573,2               | 846,4               | 54,2                    | [24]                  | 745                 | 1018,2              | 489                     | [21]                  |
| 574                 | 847,2               | 32                      | [21]                  | 746                 | 1019,2              | 760                     | [36]                  |
| 578                 | 851,2               | 60                      | [43]                  | 750                 | 1023,2              | 517                     | [21]                  |
| 580,1               | 853,3               | 61,24                   | [24]                  | 750                 | 1023,2              | 548                     | [27]                  |
| 584                 | 857,2               | 58,82                   | [27]                  | 752                 | 1025,2              | 510                     | [21]                  |
| 585                 | 858,2               | 47                      | [20]                  | 758                 | 1031,2              | 576                     | [20]                  |
| 590                 | 863,2               | 50                      | [28]                  | 760                 | 1033,2              | 563                     | [21]                  |
|                     | 867                 | 76                      | [41]                  | 760                 | 1033,2              | 624                     | [21]                  |
| 594,5               | 867,7               | 78,04                   | [24]                  | 764±2               | 1037,2±2            | 760                     | [30]                  |
| 600                 | 873,2               | 75,75                   | [27]                  | 765                 | 1038,2              | 760                     | [41, 42]              |
| 606                 | 879,2               | 63                      | [21]                  |                     |                     |                         | [43, 45]              |
| 609                 | 882,2               | 100                     | [19]                  |                     | 1039                | 760                     | [40]                  |
| 611                 | 884,2               | 100                     | [43]                  | 765,9               | 1039,1              | 760                     | [31]                  |
|                     | 886                 | 100                     | [40]                  | 766                 | 1039,2              | 644                     | [21]                  |
| 617                 | 890,2               | 96,73                   | [27]                  | 766                 | 1039,2              | 656                     | [21]                  |
| 620                 | 893,2               | 75                      | [21]                  | 766                 | 1039,2              | 760                     | [19]                  |
| 622                 | 895,2               | 84                      | [21]                  |                     | 1040,0              | 760                     | [44]                  |
| 628                 | 901,2               | 71                      | [27]                  | 767                 | 1040,2              | 663                     | [21]                  |
| 630                 | 903,2               | 100                     | [28]                  | 767                 | 1040,2              | 754,4                   | [22]                  |
| 634                 | 907,2               | 123                     | [27]                  | 767,2               | 1040,4              | 758,6                   | [22]                  |
| 639                 | 912,2               | 105                     | [27]                  | 767,3               | 1040,5              | 760                     | [22]                  |
| 650                 | 923,2               | 155                     | [27]                  | 770                 | 1043,2              | 756                     | [21]                  |
| 653,8               | 927                 | 182,4                   | [22]                  | 770                 | 1043,2              | 760                     | [32]                  |
|                     | 927,5               | 190                     | [41]                  | 770                 | 1043,2              | 636                     | [21]                  |

Продолжение табл. 374

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{ мм рт. ст.}$ | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{ мм рт. ст.}$ | Литературный источник |
|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 763—770             | 1066,2—             | 760                     | [25]                  | 792,6               | 1065,8              | 1000                    | [22]                  |
|                     | 1045,2              |                         |                       |                     | 1066                | 1000                    | [40]                  |
| 772                 | 1045,2              | 656                     | [21]                  | 811,6               | 1084,8              | 1216                    | [22]                  |
| 772                 | 1045,2              | 756                     | [21]                  | 833                 | 1106,2              | 1506                    | [22]                  |
| 774                 | 1047,2              | 756                     | [21]                  | 851                 | 1124,2              | 1596                    | [27]                  |
| 770—780             | 1043,2—             | 760                     | [34]                  | 934                 | 1207,2              | 3230                    | [27]                  |
|                     | 1053,2              |                         |                       | 1018                | 1291,2              | 6080                    | [27]                  |
| 778                 | 1051,2              | 760                     | [37]                  | 1101                | 1374,2              | 10588                   | [27]                  |
| 778                 | 1051,2              | 760                     | [33]                  | 1185                | 1458,2              | 16950                   | [27]                  |
| 780                 | 1053,2              | 760                     | [28]                  |                     | 1460                | 10000 экстр.            | [40]                  |
| 780                 | 1053,2              | 760                     | [27]                  | 1268                | 1541,2              | 25840                   | [27]                  |
| 781                 | 1054,2              | 755                     | [21]                  | 1352                | 1625,2              | 38000                   | [27]                  |
| 782                 | 1055,2              | 751                     | [20]                  | 1435                | 1708,2              | 54720                   | [27]                  |
| 782                 | 1055,2              | 760                     | [21]                  | 1519                | 1792,2              | 77520                   | [27]                  |
| 786                 | 1059,2              | 760                     | [38]                  | 1602                | 1875,2              | 104500                  | [27]                  |
| 786                 | 1059,2              | 755                     | [21]                  | 1652                | 1925,2              | 123120                  | [27]                  |
| 788                 | 1061,2              | 755                     | [21]                  |                     |                     |                         |                       |

Зависимость давления насыщенного пара кадмия от температуры. Уравнение Баруса [46] для температур от 444 до 790°С:

$$\lg P (\text{ам}) = 20,63 - \frac{7443}{T} - 3,868 \lg T.$$

Уравнения Эджертон [47]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,5979 - \frac{6060}{T} - 0,5 \lg T \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{от } 200 \text{ до } 300^\circ\text{C}.$$

$$\lg P (\text{ам}) = \frac{-5891}{T} + 6,053$$

Уравнение Хильдебранда [48]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,85 - \frac{3140a}{T} \quad (\text{где } a = 1,74 - 1,77).$$

Уравнение Ричардса [49]:  
для твердого кадмия

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,28 - \frac{6470}{T};$$

для жидкого кадмия

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,74 - \frac{6151}{T}.$$

Уравнение Брауне [22]:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,282 - \frac{5763}{T} - 1,28 \lg T \text{ (от } 350 \text{ до } 833^\circ \text{C)}.$$

Уравнение Ван Лимпта [50]:  
для твердого кадмия

$$\lg P \text{ (ам)} = 6,21 - \frac{6313}{T};$$

для жидкого кадмия

$$\lg P \text{ (ам)} = 5,65 - \frac{5977}{T}.$$

Уравнение Фоглера и Родебуша [24] (составлено по экспериментальным данным ряда авторов):

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{5910}{T} - 1,234 \lg T - 1,56 \cdot 10^{-4} T + 12,467.$$

Уравнение Миллара [19]:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = A \lg T + B (\lg T)^2 + Z/T + C,$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — простые функции для твердых и жидких металлов, а  $Z$  — константа из опыта.

|            | $A$         | $B$    | $C$   | $Z$   |
|------------|-------------|--------|-------|-------|
| Жидкий Cd  | . . . 1,472 | —0,362 | 7,701 | —5950 |
| Твердый Cd | . . . 3,150 | —0,748 | 5,761 | —5790 |

Уравнение Бертелло [51] для зависимости температуры кипения от давления (найденно при давлении около 1 ат):

$$t_{\text{кип}} = 778 + \frac{P - 760}{9} \pm 2.$$

Уравнение Майера [52]:  
для жидкого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,2870 - \frac{5819,4}{T} - 1,2572 \lg T;$$

для твердого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,717 - \frac{5907,8}{T} - 2,840 \cdot 10^{-4} T.$$

По Хейкоку и Ламплоу [53], при изменении давления на 1 мм температура кипения изменяется на  $0,12^\circ$ .

Уравнения Дитчборна и Джильмора [40]:  
для жидкого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{5982}{T} - 1,8 \lg T - 14,063,$$

(5%; 594 — 1100° K);

для твердого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{6073}{T} - 0,9 \lg T - 11,720,$$

(10%; 400—594° K).

Последние уравнения можно рекомендовать для металлургических расчетов.

#### Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Теплоемкость кадмия. В табл. 375 и 376 приводятся результаты многочисленных исследований теплоемкости твердого кадмия, охватывающих интервал температуры  $1,5$ — $594^\circ \text{K}$ .

На стр. 352 приведены также данные для температур ниже  $1,5^\circ \text{K}$ .

Таблица 375

## ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО КАДМИЯ

| Т, °К | Теплоемкость           |                                   | Автор                | Литератур-<br>ный источник |
|-------|------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|
|       | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом ×<br>× град |                      |                            |
| 1,5   |                        | 0,000562                          |                      |                            |
| 2,0   |                        | 0,000855                          |                      |                            |
| 3,0   |                        | 0,00242                           |                      |                            |
| 4,0   |                        | 0,00651                           |                      |                            |
| 5,0   |                        | 0,0170                            | Смит, Уолкот         | [54]                       |
| 6,0   |                        | 0,0389                            |                      |                            |
| 8,0   |                        | 0,114                             |                      |                            |
| 10,0  |                        | 0,240                             |                      |                            |
| 10,0  |                        | 0,220                             | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 12,0  |                        | 0,410                             | Смит, Уолкот         | [54]                       |
| 12,0  |                        | 0,392                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 14,0  |                        | 0,600                             | Смит, Уолкот         | [54]                       |
| 14,0  |                        | 0,592                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 16,0  |                        | 0,809                             | Смит, Уолкот         | [54]                       |
| 16,0  |                        | 0,804                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 18,0  |                        | 1,038                             | Смит, Уолкот         | [54]                       |
| 18,0  |                        | 1,020                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 20,0  |                        | 1,300                             | Смит, Уолкот         | [54]                       |
| 20,0  |                        | 1,240                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 25    |                        | 1,803                             | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 25    |                        | 1,710                             | Крейдж, и др.        | [56]                       |
| 30    |                        | 2,306                             |                      |                            |
| 35    |                        | 2,760                             |                      |                            |
| 40    |                        | 3,158                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 45    |                        | 3,503                             |                      |                            |
| 50    |                        | 3,803                             |                      |                            |
| 50    |                        | 3,900                             | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 50    | 0,0308                 | 3,46                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 60    |                        | 4,283                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 69,66 | 0,0415                 | 4,67                              | Родебуш              | [58]                       |
| 70    | 0,0416                 | 4,68                              | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 70    |                        | 4,647                             |                      |                            |
| 72,4  | 0,0422                 | 4,74                              |                      |                            |
| 73,1  | 0,0417                 | 4,69                              | Родебуш              | [58]                       |
| 74,94 | 0,0427                 | 4,81                              |                      |                            |
| 77,56 | 0,0434                 | 4,88                              |                      |                            |
| 80    |                        | 4,92                              | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 80,09 | 0,0441                 | 4,96                              |                      |                            |
| 82,59 | 0,0443                 | 4,98                              | Родебуш              | [58]                       |
| 85,06 | 0,0448                 | 5,04                              |                      |                            |
| 87,2  | 0,0473                 | 5,31                              | Бен                  | [59]                       |
| 87,70 | 0,0454                 | 5,11                              | Родебуш              | [58]                       |
| 89,91 | 0,0458                 | 5,15                              | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 90    |                        | 5,138                             |                      |                            |
| 92,83 | 0,0463                 | 5,21                              |                      |                            |
| 94,70 | 0,0465                 | 5,23                              | Родебуш              | [58]                       |
| 97,08 | 0,0467                 | 5,26                              |                      |                            |
| 99,37 | 0,0472                 | 5,31                              |                      |                            |

Продолжение табл. 375

| Т, °К | Теплоемкость           |                                   | Автор                | Литератур-<br>ный источник |
|-------|------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|
|       | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом ×<br>× град |                      |                            |
| 100   |                        | 5,284                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 100   | 0,04777                | 5,37                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 100   |                        | 5,32                              | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 100,1 | 0,04732                | 5,32                              | Родебуш              | [58]                       |
| 108,4 | 0,04907                | 5,52                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 110   |                        | 5,413                             |                      |                            |
| 120   |                        | 5,518                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 130   |                        | 5,608                             |                      |                            |
| 140   |                        | 5,684                             |                      |                            |
| 140   | 0,0515                 | 5,79                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 150   |                        | 5,746                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 150   |                        | 5,73                              | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 160   |                        | 5,799                             |                      |                            |
| 170   |                        | 5,844                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 180   |                        | 5,884                             |                      |                            |
| 181,8 | 0,05284                | 5,94                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 190   |                        | 5,922                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 193,2 | 0,0535                 | 6,01                              | Дойсс                | [61]                       |
| 194,2 | 0,0520                 | 5,84                              | Бен                  | [59]                       |
| 200   |                        | 5,956                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 200   |                        | 5,93                              | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 200   | 0,05328                | 5,99                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 210   |                        | 5,988                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 220   | 0,05373                | 6,04                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 220   |                        | 6,018                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 230   |                        | 6,047                             |                      |                            |
| 240   |                        | 6,073                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 250   |                        | 6,096                             |                      |                            |
| 260   |                        | 6,119                             |                      |                            |
| 260   | 0,0546                 | 6,14                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 270   |                        | 6,144                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 273,1 | 0,0546                 | 6,14                              | Наккари              | [62]                       |
| 273,1 | 0,0546                 | 6,14                              | Бен                  | [59]                       |
| 273,1 | 0,0553                 | 6,22                              | Дойсс                | [61]                       |
| 273,1 | 0,05475                | 6,15                              | Гриффитс             | [57]                       |
| 273,1 | 0,0555                 | 6,24                              | Вюст                 | [63]                       |
| 273,1 | 0,05562                | 6,25                              |                      |                            |
| 273,1 | 0,05585                | 6,29                              | Лоренц               | [64]                       |
| 280   |                        | 6,171                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 288,1 | 0,055                  | 6,18                              | Бартон, Маршалл      | [65]                       |
| 288,1 | 0,0475                 | 5,34                              | Вебер                | [66]                       |
| 290   |                        | 6,201                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 290,2 | 0,054834               | 6,16                              | Газде                | [67]                       |
| 290,9 | 0,054834               | 6,16                              | Егер, Диссельхорст   | [68]                       |
| 291,2 | 0,05479                | 6,16                              | Магнус               | [69]                       |
| 291,2 | 0,055                  | 6,18                              | Бен                  | [59]                       |
| 293,2 | 0,056                  | 6,29                              | Кальбаум             | [70]                       |
| 294,2 | 0,0551                 | 6,19                              | Наккари              | [62]                       |

Продолжение табл. 375

| T, °K  | Теплоемкость           |                                   | Автор                | Литератур-<br>ный источник |
|--------|------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|
|        | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом ×<br>× град |                      |                            |
| 298,2  | 0,0556                 | 6,25                              | Родебуш              | [58]                       |
| 298,16 |                        | 6,224                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 298,16 |                        | 6,19                              | Брицке, Капустинский | [55]                       |
| 298,16 |                        | 6,212                             | Саба и др.           | [71]                       |
| 300    |                        | 6,229                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 300    |                        | 6,218                             | Саба и др.           | [71]                       |
| 300,1  | 0,05551                | 6,24                              | } Гриффитс           | [57]                       |
| 301,5  | 0,05554                | 6,24                              |                      |                            |
| 305,4  | 0,055349               | 6,22                              | Гаэде                | [67]                       |
| 310    |                        | 6,255                             | Крейдж и др.         | [56]                       |
| 310    |                        | 6,239                             | } Саба и др.         | [71]                       |
| 320    |                        | 6,259                             |                      |                            |
| 320    |                        | 6,280                             |                      |                            |
| 320,3  | 0,055663               | 6,26                              | Гаэде                | [67]                       |
| 320,3  | 0,05595                | 6,29                              | Гриффитс             | [60]                       |
| 323,2  | 0,05643                | 6,34                              | Лоренц               | [64]                       |
| 327,6  | 0,05616                | 6,31                              | Гриффитс             | [60]                       |
| 330    |                        | 6,283                             | Саба и др.           | [71]                       |
| 331,7  | 0,0549                 | 6,17                              | Войгт                | [72]                       |
| 335,0  | 0,055936               | 6,29                              | Гаэде                | [67]                       |
| 340    | 0,05631                | 6,33                              | Гриффитс             | [60]                       |
| 340    |                        | 6,307                             | Саба и др.           | [71]                       |
| 348,2  | 0,05607                | 6,29                              | Лоренц               | [64]                       |
| 348,2  | 0,0551                 | 6,19                              | Умино                | [73]                       |
| 350    |                        | 6,334                             | Саба и др.           | [71]                       |
| 350,1  | 0,056291               | 6,33                              | Гаэде                | [67]                       |
| 360    |                        | 6,361                             | Саба и др.           | [72]                       |
| 365,2  | 0,05648                | 6,35                              | Магнус               | [69]                       |
| 365,4  | 0,056548               | 6,34                              | Гаэде                | [67]                       |
| 370    |                        | 6,390                             | Саба и др.           | [71]                       |
| 370,8  | 0,05714                | 6,42                              | Гриффитс             | [60]                       |
| 373,1  | 0,05632                | 6,33                              | Лоренц               | [64]                       |
| 373,1  | 0,0568                 | 6,39                              | Вюст                 | [63]                       |
| 373,1  | 0,0560                 | 6,29                              | Дойсс                | [61]                       |
| 373,2  | 0,0558                 | 6,27                              | Умино                | [73]                       |
| 373,1  | 0,0570                 | 6,41                              | Наккари              | [62]                       |
| 380    |                        | 6,416                             | } Саба и др.         | [71]                       |
| 390    |                        | 6,443                             |                      |                            |
| 400    |                        | 6,470                             |                      |                            |
| 410    |                        | 6,499                             |                      |                            |
| 420    |                        | 6,527                             | } Умино              | [73]                       |
| 423,2  | 0,0575                 | 6,46                              |                      |                            |
| 423,2  | 0,0574                 | 6,45                              | Вюст                 | [63]                       |
| 430    |                        | 6,556                             | } Саба и др.         | [72]                       |
| 440    |                        | 6,586                             |                      |                            |
| 450    |                        | 6,616                             |                      |                            |
| 460    |                        | 6,652                             |                      |                            |
| 470    |                        | 6,692                             |                      |                            |

Продолжение табл. 375

| T, °K  | Теплоемкость           |                                   | Автор        | Литератур-<br>ный источник |
|--------|------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------------------|
|        | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом ×<br>× град |              |                            |
| 473,2  | 0,058                  | 6,52                              | Вюст         | [63]                       |
| 473,2  | 0,0591                 | 6,64                              | Умино        | [73]                       |
| 473,2  | 0,0588                 | 6,61                              | Наккари      | [62]                       |
| 473,2  | 0,0617                 | 6,94                              | Дойсс        | [61]                       |
| 480    |                        | 6,728                             | } Саба и др. | [71]                       |
| 490    |                        | 6,769                             |              |                            |
| 500    |                        | 6,814                             |              |                            |
| 510    |                        | 6,869                             |              |                            |
| 520    |                        | 6,927                             | } Умино      | [73]                       |
| 523,2  | 0,0606                 | 6,81                              |              |                            |
| 523,2  | 0,0586                 | 6,59                              | Вюст         | [63]                       |
| 530    |                        | 6,988                             | } Саба и др. | [71]                       |
| 540    |                        | 7,054                             |              |                            |
| 543,16 |                        | 7,076                             |              |                            |
| 573,2  | 0,0593                 | 6,67                              | Вюст         | [63]                       |
| 573,2  | 0,0620                 | 6,97                              | Умино        | [73]                       |
| 573,2  | 0,0862                 | 9,46                              | Дойсс        | [61]                       |
| 573,2  | 0,0617                 | 6,94                              | Наккари      | [62]                       |
| 573,2  | 0,0595                 | 6,69                              | } Вюст       | [63]                       |
| 574,2  | 0,0595                 | 6,69                              |              |                            |
| 594,2  | 0,0736                 | 8,27                              |              |                            |

Таблица 376

## СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО КАДМИЯ

| t, °C  | T, °K | Пределы температур<br>°C |        | Теплоемкость           |                                   | Автор        | Литературный ис-<br>точник |
|--------|-------|--------------------------|--------|------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------------------|
|        |       | от                       | до     | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г·атом ×<br>× град |              |                            |
| -261,6 | 11,6  | -264,2                   | -259,1 | 0,00198                | 0,233                             | Ланге, Симон | [74]                       |
| -224   | 49,2  | -253                     | -196   | 0,0308                 | 3,46                              | Дьюар        | [75]                       |
| -135   | 138,2 | -189,4                   | -81    | 0,0503                 | 5,66                              | Эвальд       | [76]                       |
| -132,5 | 140,7 | -183,5                   | -75    | 0,0498                 | 5,60                              | Эвальд       | [76]                       |
| -132   | 141,2 | -186                     | -79    | 0,0498                 | 5,60                              | Страйтц      | [77]                       |

Продолжение табл. 376

| t, °C | T, °K | Пределы температур<br>°C |     | Теплоемкость           |                                    | Автор               | Литературный<br>источник |
|-------|-------|--------------------------|-----|------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------|
|       |       | от                       | до  | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г-атом ×<br>°C град |                     |                          |
| -129  | 144,2 | -180                     | -75 | 0,0503                 | 5,64                               | Маршалл             | [78]                     |
| -84   | 189,2 | -188                     | +20 | 0,0515                 | 5,79                               | Ричардс,<br>Джексон | [79]                     |
| -39   | 234,2 | 0                        | -77 | 0,0530                 | 5,96                               | Эвальд              | [77]                     |
| -30,5 | 242,7 | -79                      | +18 | 0,0537                 | 6,04                               | Бен                 | [59]                     |
| 10    | 283,2 | 0                        | 20  | 0,05669                | 6,37                               | Реньо               | [80]                     |
| 27,5  | 300,7 | 0                        | 55  | 0,0542                 | 6,09                               | Эвальд              | [76]                     |
| 35    | 308,2 | 18                       | 52  | 0,0542                 | 6,07                               | Копп                | [81]                     |
| 35    | 308,2 | 20                       | 50  | 0,0552                 | 5,20                               | Умино               | [73]                     |
| 50    | 323,2 | 0                        | 100 | 0,0548                 | 6,16                               | Бунзен              | [82]                     |
| 58    | 331,2 | 18                       | 79  | 0,0533                 | 6,0                                | Страйтц             | [77]                     |
| 58,5  | 331,7 | 18                       | 99  | 0,0549                 | 6,17                               | Войгт               | [72]                     |
| 59    | 332,2 | 18                       | 100 | 0,056                  | 6,29                               | Бен                 | [59]                     |
| 60    | 333,2 | 20                       | 100 | 0,0559                 | 6,28                               | Умино               | [73]                     |
| 85    | 358,2 | 20                       | 150 | 0,0562                 | 6,32                               |                     |                          |
| 110   | 383,2 | 20                       | 200 | 0,0567                 | 6,37                               |                     |                          |
| 135   | 408,2 | 20                       | 250 | 0,0573                 | 6,44                               |                     |                          |
| 160   | 433,2 | 20                       | 300 | 0,0580                 | 6,52                               | Умино               | [73]                     |
| 185   | 458,2 | 20                       | 350 | 0,0957*                | 10,76                              |                     |                          |
| 210   | 483,2 | 20                       | 400 | 0,0918*                | 10,32                              |                     |                          |
| 260   | 533,2 | 20                       | 500 | 0,0862*                | 9,62                               |                     |                          |
| 310   | 583,2 | 20                       | 600 | 0,08123*               | 9,25                               | Брауне              | [83]                     |
| 360   | 633,2 | 20                       | 700 | 0,0796*                | 8,95                               |                     |                          |
| 545,5 | 818,7 | 321                      | 770 | 0,0667                 | 7,50                               |                     |                          |

Теплоемкость жидкого кадмия. По данным Умино [75], теплоемкость жидкого кадмия остается в пределах 350—650°С постоянной и равной 6,94 кал/моль·град. Данные Вюста, Мейтена и Дюрера [84] показывают заметный рост теплоемкости. Келли [85] принимает теплоемкость постоянной и равной 7,13 кал/моль·град (5%; 594—973°К). Эту же величину рекомендуют Брицке с сотрудниками [55] и Кубашевский и Эванс [45]. Согласно более поздним данным Келли [86], теплоемкость равна 7,10 кал/моль·град. Данные Брауне [83] и Майера [87] (7,50 кал/моль·град) по сравнению с последней цифрой несколько завышены. Теплоемкость жидкого кадмия по данным различных авторов приведена в табл. 377.

Таблица 377

## ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО КАДМИЯ

| t, °C | T, °K  | Теплоемкость           |                                    | Автор      | Литературный<br>источник |
|-------|--------|------------------------|------------------------------------|------------|--------------------------|
|       |        | удельная<br>кал/г·град | атомная<br>кал/г-атом ×<br>°C град |            |                          |
| 321   | 574,2  | 0,0736                 | 8,27                               | Вюст и др. | [84]                     |
| 325   | 578,2  | 0,0737                 | 8,28                               |            |                          |
| 350   | 623,2  | 0,0617                 | 6,94                               |            |                          |
| 400   | 673,2  | 0,0746                 | 8,39                               | Умино      | [73]                     |
| 400   | 673,2  | 0,0617                 | 6,94                               | Вюст и др. | [84]                     |
| 500   | 773,2  | 0,0759                 | 8,53                               | Умино      | [73]                     |
| 500   | 773,2  | 0,0617                 | 6,94                               | Вюст и др. | [84]                     |
| 600   | 873,2  | 0,0772                 | 8,68                               | Умино      | [73]                     |
| 600   | 873,2  | 0,0617                 | 6,94                               | Вюст и др. | [84]                     |
| 650   | 923,2  | 0,0617                 | 6,94                               | Умино      | [73]                     |
| 700   | 973,2  | 0,0784                 | 8,81                               |            |                          |
| 800   | 1073,2 | 0,0799                 | 8,98                               |            |                          |
| 900   | 1173,2 | 0,081                  | 9,13                               | Вюст и др. | [84]                     |
| 1000  | 1273,2 | 0,0823                 | 9,25                               |            |                          |

Зависимость теплоемкости кадмия от температуры. Уравнение Наккари [88] для удельных теплоемкостей кадмия в интервале 0—300°С:

$$c = 0,05461 (1 + 433,4 \cdot 10^{-6} t),$$

$$c = 0,055107 + 23,78 \cdot 10^{-6} (t - 21).$$

Уравнение Гриффитса [89] для удельных теплоемкостей кадмия в интервале 0—123,4°С:

$$c = 0,05475 (1 + 5,20 \cdot 10^{-4} t + 7,25 \cdot 10^{-7} t^2).$$

Уравнения Вюста с сотр. [84] для удельных теплоемкостей кадмия:

$$c = 0,05550 + 12,56 \cdot 10^{-6}t, (0 - 321^{\circ}\text{C});$$

$$c = 0,06952 + 12,74 \cdot 10^{-8}t, (321 - 1000^{\circ}\text{C}).$$

Уравнение Герасимова и Крестовникова [90] для атомной теплоемкости кадмия:

$$C_p = 6,97 - 3,22 \cdot 10^{-2}t + 2,5 \cdot 10^{-5}T.$$

Уравнение Майера [87] для твердого кадмия:

$$C_p = 5,46 + 0,0026T.$$

Уравнение Келли [86] для твердого кадмия:

$$C_p = 5,31 + 2,94 \cdot 10^{-3}T, (1\%; 298 - 594^{\circ}\text{K}).$$

Брицке, Капустинский и др. [55] и Кубашевский и Эванс [45] приводят более раннее уравнение Келли [85]:

$$C_p = 5,46 + 2,466 \cdot 10^{-3}T, (1\%; 273 - 594^{\circ}\text{K}).$$

Для  $500^{\circ}\text{K}$  разница в теплоемкостях по двум последним уравнениям составляет  $\sim 1,6\%$ , поэтому для расчетов можно пользоваться любым из них.

Низкотемпературная теплоемкость кадмия. Уравнение Самойлова [91] для температур, близких к абсолютному нулю:

$$C = 1,70 \cdot 10^{-4}T + 464,5 \left( \frac{T}{300} \right)^3, (0,3 - 0,9^{\circ}\text{K}).$$

Уравнение Сринивасана [93] для температуры жидкого гелия и до  $1,2^{\circ}\text{K}$ :

$$C_p = [(1,518 \pm 0,138)T + (0,689 \pm 0,040)T^2] 10^{-4}.$$

Вычисленная им температура Дебая равна  $189^{\circ}\text{K}$ . Данные Келли [92, 129]:

|                       |      |      |      |      |      |      |       |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $T, ^{\circ}\text{K}$ | 10   | 25   | 50   | 100  | 150  | 200  | 298,1 |
| $C_p$                 | 0,22 | 1,71 | 3,90 | 5,32 | 5,73 | 5,93 | 6,19  |

Теплота плавления кадмия. Величины теплоты плавления кадмия приведены в табл. 378.

Таблица 378

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ КАДМИЯ, кал/моль

| $L_{пл}$ | Автор          | Год  | Литературный источник | $L_{пл}$        | Автор                                 | Год  | Литературный источник |
|----------|----------------|------|-----------------------|-----------------|---------------------------------------|------|-----------------------|
| 1540     | Пирсон         | 1849 | [94]                  | 1460            | Розер                                 | 1929 | [98]                  |
| 1472     | Ричардс        | 1897 | [95]                  | 1460            | Келли                                 | 1936 | [99]                  |
| 1506     |                |      |                       | 1500            | Быховский, Россини                    | 1936 | [100]                 |
| 1540     | Джонстон Адамс | 1911 | [96]                  | 1460            | Брицке с сотр.                        | 1949 | [55]                  |
| 1220     | Вюст с сотр.   | 1918 | [84]                  | 1460            | Куилл                                 | 1950 | [101]                 |
| 1540     | Рооз           | 1916 | [97]                  | 1460            | Кубашевский                           | 1950 | [102]                 |
| 1484     | Ланге, Симон   | 1880 | [74]                  | $1530 \pm 0,04$ | Кубашевский, Эванс<br>Россини с сотр. | 1954 | [45]                  |
| 1155     | Майер          | 1926 | [87]                  | $1530 \pm 0,07$ |                                       |      |                       |
| 1460     | Келли          | 1934 | [85]                  | 1460            |                                       |      |                       |

Рекомендуемые величины: Розер [98], Келли [99], Брицке с сотр. [55], Куилл [101], Россини с сотр. [44] принимают  $1460 \text{ кал/моль}$ , Быховский и Россини [100]  $1500$ , Кубашевский [102] и Кубашевский и Эванс [45]  $1530$ , Ольсен с сотр. [103]  $1490 \pm 20 \text{ кал/моль}$ .

Таким образом, рекомендованные современной литературой величины, лежат в пределах  $1460 - 1530 \text{ кал/моль}$ .

Считаем возможным рекомендовать для расчетов среднюю из этих величин, равную  $1495 \text{ кал/моль}$ .

Теплота испарения кадмия. Величины теплоты испарения кадмия приведены в табл. 379.

Таблица 379

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ КАДМИЯ

| $t, ^\circ\text{C}$         | $L_{\text{исп}}$ |          | Автор              | Год  | Литературный источник |
|-----------------------------|------------------|----------|--------------------|------|-----------------------|
|                             | кал/г            | кал/моль |                    |      |                       |
| По калориметрическим данным |                  |          |                    |      |                       |
| —                           | 216              | 24280    | Ричардс            | 1908 | [27]                  |
| —                           | 181,0            | 20400    | Венельт, Муселеану | 1912 | [131]                 |
| 425                         | $201 \pm 5$      | 22500    | Тэтэ               | 1914 | [104]                 |
| $t_{\text{кип}}$            | 243              | 27360    | Ван Лимпт          | 1920 | [105]                 |
| 778                         | 240              | 27000    | Эджергон           | 1920 | [106]                 |

Продолжение табл. 379

| $t, ^\circ\text{C}$                      | $L_{\text{исп}}$ |              | Автор           | Год  | Литературный источник |
|------------------------------------------|------------------|--------------|-----------------|------|-----------------------|
|                                          | кал/г            | кал/моль     |                 |      |                       |
| Вычисленная из давления насыщенного пара |                  |              |                 |      |                       |
| —                                        | 263              | 29600        | Сатерленд       | 1898 | [107]                 |
| —                                        | 276              | 31100        |                 |      |                       |
| —                                        | 249              | 28000        |                 |      |                       |
| —                                        | 209,6            | 23560        |                 |      |                       |
| —                                        | 228              | 25660        | Траубе          | 1908 | [108]                 |
| —                                        | 222              | 25000        | Форкранд        | 1913 | [109]                 |
| —                                        | 222              | 25000        | Джонсон         | 1917 | [110]                 |
| —                                        | 222              | 25000        | Хильдебранд     | 1918 | [111]                 |
| —                                        | 251              | 28200        | Ричардс         | 1919 | [49]                  |
| 0                                        | 246              | 27700        | Эджерстон       | 1920 | [106]                 |
| 0                                        | 238              | 26770 ± 0,75 |                 |      |                       |
| 321                                      | 234              | 26292        |                 |      |                       |
| —                                        | 243              | 27360        |                 |      |                       |
| —                                        | 208              | 23400        | Лимпт           | 1920 | [105]                 |
| —                                        | 225              | 25350        | Мортимер        | 1922 | [112]                 |
| 321                                      | 225              | 25350        | Фоглер, Родебуш | 1923 | [113]                 |
| —                                        | 223              | 25130        | Ланге, Симон    | 1928 | [74]                  |
| 0                                        | 240              | 27090        |                 |      |                       |

В более поздних сводках приводятся следующие величины.

а) для 298° К: Келли [85] 25466 кал/моль, Кубашевский и Эванс [45] 25500 ± 500 кал/моль;

б) для 1038° К: Келли [85] и Россини и др. [44] 23868 кал/моль, Брюер [42] и Бричке и др. [55] 23870 кал/моль, Кубашевский и Эванс [45] 23900 ± 300 кал/моль, Эйкен [114] 24000 кал/моль.

Для расчетов можно рекомендовать  $L_{\text{исп}}^{298^\circ} = 25500$  кал/моль,  $L_{\text{исп}}^{1038^\circ} = 23870$  кал/моль.

Брауне [22] нашел для зависимости теплоты испарения кадмия от температуры следующее уравнение:  $L_{\text{исп}} = 26343 - 2,54 t$ ; при 0° С  $L_{\text{исп}} = 26343$  кал/моль, а при температуре плавления  $L_{\text{исп}} = 24834$  кал/моль.

Ван Лимпт [105], используя данные Нернста (при  $t_{\text{кип}}$ ) и Бингхэма (при 25° С), по правилу Трутона получил несколько уравнений:

$$\frac{L_{\text{исп}}}{T} = 9,5 \lg T - 0,007T - 21,3723 \text{ (по Нернсту),}$$

$$\frac{L_{\text{исп}}}{T} = 8,5 \lg T = 25,7619 \text{ (по Нернсту),}$$

$$\frac{L_{\text{исп}}}{T} = 17 \pm 0,0011T = 17,0332 \text{ (по Бингхэму),}$$

$$\frac{L_{\text{исп}}}{T} = 25,82.$$

Келли [85] для процесса  $\text{Cd(ж)} \rightarrow \text{Cd(г)}$  дает уравнение  $L_{\text{исп}} = 26110 - 2,16 T$ , откуда при 298,16° К  $L_{\text{исп}} = 25466$  кал/моль.

Теплота возгонки кадмия. В табл. 380 приведены величины теплоты возгонки кадмия по данным различных авторов.

Таблица 380

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ, кал/г-атом

| $t, ^\circ\text{C}$ | $L_{\text{возг}}$ | Автор                | Литературный источник |
|---------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| $t_{\text{пл}}$     | 26300 ± 400       | Кубашевский и Эванс  | [45]                  |
| 25                  | 26750 ± 500       |                      |                       |
| $t_{\text{пл}}$     | 26280             | Россини с сотр.      | [44]                  |
| 25                  | 26970             |                      |                       |
| 25                  | 25300             |                      |                       |
| 25                  | 26754             |                      |                       |
| —273,16             | 26550 ± 130       | Куилл                | [42]                  |
| 25                  | 26900 ± 100       | Келли                | [85]                  |
|                     |                   | Несмеянов, Ильичева  | [39]                  |
|                     |                   | Олдред, Филби, Пратт | [115]                 |

Для расчетов данный справочник рекомендует:

$$L_{\text{возг}}^{298^\circ} = 26540 \text{ кал/г-атом, } L_{\text{возг}}^{t_{\text{пл}}} = 26300 \text{ кал/г-атом.}$$

Келли [85] для процесса  $\text{Cd(тв)} \rightarrow \text{Cd(г)}$  рекомендует уравнение

$$L = 27010 - 0,49T - 1,233 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Энтальпия и энтропия кадмия, изобарные потенциалы, функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$

Энтальпия кадмия. Приводимые в табл. 381 значения энтальпии твердого кадмия основаны на теплоемкостях Гриффитса [57] и Родебуша [116] (от 0° К до 288,1° К) и Вюста с сотрудниками [84] (от 373,2° К до точки плавления 594° К).

Таблица 381

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ ПО ДАННЫМ [57, 84, 116], кал/г-атом

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0^0$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{373,2}^0$ |
|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| —273,2              | 0                   | 0             | 100                 | 373,2               | 648                 |
| —223,2              | 50                  | 68,2          | 150                 | 423,2               | 938                 |
| —173,2              | 100                 | 308           | 200                 | 473,2               | 1260                |
| —123,2              | 150                 | 588           | 250                 | 523,2               | 1623                |
| —73,2               | 200                 | 884           | 300                 | 573,2               | 1948                |
| —23,2               | 250                 | 1184          | 320                 | 593,2               | 2050                |
| 0                   | 273,2               | 1328          |                     |                     |                     |
| 25                  | 298,2               | 1484          |                     |                     |                     |

Келли [86] обработал данные многочисленных авторов и получил следующее уравнение:

$$H_T - H_{298} = 5,31T + 1,47 \cdot 10^{-3}T^2 - 1714, (1\%; 298 - 594^\circ \text{K}).$$

Данные, вычисленные по этому уравнению, представлены в табл. 382.

Таблица 382

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ, кал/г-атом  $H_{273}^0 - H_0^0 = 1660$  кал/г-атом;

$$H_{298} - H_0^0 = 1714 \text{ кал/г-атом}$$

| Температура |        | $H_T - H_0^0$ | $H_T - H_{298}^0$ | Температура |     | $H_T - H_0^0$ | $H_T - H_{298}^0$ |
|-------------|--------|---------------|-------------------|-------------|-----|---------------|-------------------|
| °C          | °K     |               |                   | °C          | °K  |               |                   |
| 25          | 298,16 | 1714          | 0                 | 187         | 460 | 2754          | 1040              |
| 27          | 300    | 1725          | 11                | 207         | 480 | 2880          | 1174              |
| 47          | 320    | 1850          | 136               | 227         | 500 | 3023          | 1309              |
| 67          | 340    | 1995          | 281               | 247         | 520 | 3159          | 1445              |
| 87          | 360    | 2102          | 388               | 267         | 540 | 3296          | 1582              |
| 107         | 380    | 2230          | 516               | 287         | 560 | 3435          | 1721              |
| 127         | 400    | 2359          | 645               | 307         | 580 | 3574          | 1860              |
| 147         | 420    | 2490          | 776               | 321         | 594 | 3673          | 1959              |
| 167         | 440    | 2620          | 906               |             |     |               |                   |

Принимая для энтальпии жидкого кадмия уравнение Келли [86], который принял теплоту плавления 1448 кал/г-атом

$$H_T = H_{298} = 7,10T - 810, (3\%; 594 - 1100^\circ \text{K}),$$

вычисляем энтальпию жидкого кадмия (табл. 383).

Таблица 383

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО КАДМИЯ, кал/моль

| t, °C | T, °K | $H_T - H_0^0$ | $H_T - H_{298}^0$ | t, °C | T, °K | $H_T - H_0^0$ | $H_T - H_{298}^0$ |
|-------|-------|---------------|-------------------|-------|-------|---------------|-------------------|
| 321   | 594   | 5121          | 3407              | 627   | 900   | 7294          | 5580              |
| 327   | 600   | 5164          | 3450              | 727   | 1000  | 8004          | 6290              |
| 427   | 700   | 5874          | 4160              | 827   | 1100  | 8714          | 7000              |
| 527   | 800   | 6484          | 4770              |       |       |               |                   |

Стэлл и Синке [132] приводят энтальпию кадмия в интервале температур 298—3000°K (табл. 384).

Те же авторы [132] приводят также данные по энтальпии кадмия, находящегося в состоянии идеального одноатомного газа.

Таблица 384

ЭНТАЛЬПИЯ КАДМИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [132]

| T, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль | T, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль | T, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль |
|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|
| 298   | 0                               | 1200  | 31230                           | 2200  | 36200                           |
| 300   | 12                              | 1300  | 31730                           | 2300  | 36690                           |
| 400   | 645                             | 1400  | 32220                           | 2400  | 37190                           |
| 500   | 1310                            | 1500  | 32720                           | 2500  | 37690                           |
| 600   | 3450                            | 1600  | 33220                           | 2600  | 38190                           |
| 700   | 4160                            | 1700  | 33710                           | 2700  | 38680                           |
| 800   | 4870                            | 1800  | 34210                           | 2800  | 39180                           |
| 900   | 5580                            | 1900  | 34710                           | 2900  | 39680                           |
| 1000  | 6290                            | 2000  | 35200                           | 3000  | 40170                           |
| 1100  | 30730                           | 2100  | 35700                           |       |                                 |

Эти величины получены из спектроскопических данных, собранных у Ландольта-Бернштейна [151]. Они помещены в табл. 385.

Таблица 385

ЭНТАЛЬПИЯ КАДМИЯ, ПРЕДСТАВЛЕННОГО КАК ИДЕАЛЬНЫЙ  
ОДНОАТОМНЫЙ ГАЗ [132]

| T, °C | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль | T, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль | T, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль |
|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|
| 298   | 0                               | 1200  | 4480                            | 2200  | 9448                            |
| 300   | 9                               | 1300  | 4977                            | 2300  | 9945                            |
| 400   | 506                             | 1400  | 5474                            | 2400  | 10442                           |
| 500   | 1003                            | 1500  | 5971                            | 2500  | 10939                           |
| 600   | 1500                            | 1600  | 6468                            | 2600  | 11436                           |
| 700   | 1996                            | 1700  | 6964                            | 2700  | 11932                           |
| 800   | 2493                            | 1800  | 7461                            | 2800  | 12429                           |
| 900   | 2990                            | 1900  | 7958                            | 2900  | 12926                           |
| 1000  | 3487                            | 2000  | 8455                            | 3000  | 13423                           |
| 1100  | 3984                            | 2100  | 8952                            |       |                                 |

Энтропия кадмия. Приводимые в табл. 386 значения энтропий кадмия основаны на теплоемкостях Гриффитса [57] и Родубуша [116], Толмана [117] и Льюиса с сотр. [118].

Брицке с сотр. [55] приводят следующие значения энтропий кадмия:

$$S_{10^\circ \text{K}} = 0,07, S_{298^\circ \text{K}}^0 - S_{10^\circ \text{K}} = 12,27, \text{ откуда}$$

$$S_{298}^0 = 12,3 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Таблица 386  
ЭНТРОПИЯ КАДМИЯ, кал/моль · град

| <i>t</i> , °C | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | Литературный источник |
|---------------|---------------|---------|-----------------------|
| -273,2        | 0             | 0       | [121, 59]             |
| -223,2        | 50            | 2,44    |                       |
| -173,2        | 100           | 5,42    |                       |
| -123,2        | 150           | 7,68    |                       |
| -73,2         | 200           | 9,37    |                       |
| -23,2         | 250           | 10,53   | [122]                 |
| 0             | 273,1         | 11,16   |                       |
| 25            | 298,1         | 11,70   |                       |
| 25            | 298,1         | 9,51    |                       |
| 25            | 298,1         | 9,51    |                       |
| 25            | 298,1         | 11,80   | [123]                 |

Крейг с сотр. [56] по экспериментальным исследованиям теплоемкости кадмия в интервале 12—320° K нашли  $S_{298}^0$  —  $S_{12} = 12,24$ . По экстраполяции  $S_{12} - S_0^0 = 0,13$ , откуда  $S_{298}^0 = 12,37 \pm 0,01$  кал/моль · град.

Россини и др. [44] рекомендуют  $S_{298}^0 = 12,3$  кал/моль · град.

Энтропия плавления кадмия. Принимая величину теплоты плавления кадмия равной 1495 кал/моль · град,

получаем для энтропии плавления  $\Delta S_{пл} = \frac{1495}{594} = 2,517$  кал/моль · град.

Энтропия испарения кадмия. Принимая для теплоты испарения при 765° C величину 23870 кал/г-атом, получаем  $\Delta S_{исп} = 22,996$  кал/г-атом · град.

Для вывода уравнения зависимости энтропии твердого кадмия от температуры воспользуемся уравнением Келли для теплоемкости твердого кадмия и примем  $S_{298}^0 = 12,37$  э. е. Из этих данных получаем для Cd(тв)

$$S_T^0 = -18,76 + 12,23 \lg T + 2,94 \cdot 10^{-3} T.$$

Вычисленные согласно этому уравнению энтропии приведены в табл. 387.

Таблица 387  
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ, кал/г-атом · град

| <i>t</i> , °C | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | <i>t</i> , °C | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | <i>t</i> , °C | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ |
|---------------|---------------|---------|---------------|---------------|---------|---------------|---------------|---------|
| 25            | 298,16        | 12,38   | 127           | 400           | 14,24   | 247           | 520           | 15,99   |
| 27            | 300           | 12,42   | 147           | 420           | 14,56   | 267           | 540           | 16,25   |
| 47            | 320           | 12,82   | 167           | 440           | 14,86   | 287           | 560           | 16,50   |
| 67            | 340           | 13,20   | 187           | 460           | 15,16   | 307           | 580           | 16,74   |
| 87            | 360           | 13,56   | 207           | 480           | 15,44   | 321           | 594           | 16,91   |
| 107           | 380           | 13,91   | 227           | 500           | 15,72   |               |               |         |

В табл. 388 приведены величины энтропии кадмия, рекомендованные Стэллом и Синке [132]

Таблица 388  
ЭНТРОПИЯ КАДМИЯ, ПО [132], э. е.

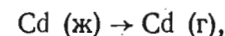
| <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| 298           | 12,37   | 1200          | 46,98   | 2200          | 50,00   |
| 300           | 12,41   | 1300          | 47,38   | 2300          | 50,22   |
| 400           | 14,23   | 1400          | 47,75   | 2400          | 50,43   |
| 500           | 15,71   | 1500          | 48,09   | 2500          | 50,63   |
| 600           | 19,41   | 1600          | 48,41   | 2600          | 50,83   |
| 700           | 20,50   | 1700          | 48,72   | 2700          | 51,01   |
| 800           | 21,45   | 1800          | 49,00   | 2800          | 51,18   |
| 900           | 22,29   | 1900          | 49,27   | 2900          | 51,37   |
| 1000          | 23,04   | 2000          | 49,52   | 3000          | 51,54   |
| 1100          | 46,55   | 2100          | 49,76   |               |         |

Таблица 389  
ЭНТРОПИЯ КАДМИЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА э. е.

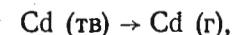
| <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ | <i>T</i> , °K | $S_T^0$ |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| 298           | 40,07   | 1200          | 46,98   | 2200          | 50,00   |
| 300           | 40,10   | 1300          | 47,38   | 2300          | 50,22   |
| 400           | 41,53   | 1400          | 47,75   | 2400          | 50,43   |
| 500           | 42,64   | 1500          | 48,09   | 2500          | 50,63   |
| 600           | 43,54   | 1600          | 48,41   | 2600          | 50,83   |
| 700           | 44,31   | 1700          | 48,72   | 2700          | 51,01   |
| 800           | 44,97   | 1800          | 49,00   | 2800          | 51,19   |
| 900           | 45,56   | 1900          | 49,27   | 2900          | 51,37   |
| 1000          | 46,08   | 2000          | 49,52   | 3000          | 51,54   |
| 1100          | 46,55   | 2100          | 49,76   |               |         |

Энтропия кадмия, находящегося в состоянии идеального одноатомного газа, по данным тех же авторов [132], приведена в табл. 389.

Изобарные потенциалы агрегатных превращений. Ниже приводим уравнения Келли [85] для температурной зависимости изобарных потенциалов следующих процессов:



$$\Delta Z_T^0 = 26\,110 + 4,97T \lg T - 40,15T;$$



$$\Delta Z_T^0 = 27\,010 + 1,13T \lg T + 1,233 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,75T.$$

Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для твердого кадмия<sup>1</sup>. В табл. 390 приведены значения функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$ , вычисленные по теплоемкостям и энтропиям твердого кадмия в интервале 298,16° K —  $T_{пл}$ .

Стэлл и Синке [132] приводят данные для  $\Phi''$  (табл. 391). Они достаточно хорошо совпадают с величинами табл. 390 (см.  $\Phi''$  для 300, 400 и 500° K).

В табл. 392 приведена функция  $\Phi''$  тех же авторов для кадмия в состоянии идеального одноатомного газа.

$$^1 \Phi' = - \frac{Z^0 - H_0^0}{T}, \quad \Phi'' = - \frac{Z^0 - H_{298}}{T} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Таблица 390

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ КАДМИЯ, кал/моль · град

| Температура |        | $\Phi'$ | $\Phi''$ | Температура |     | $\Phi'$ | $\Phi''$ |
|-------------|--------|---------|----------|-------------|-----|---------|----------|
| °C          | °K     |         |          | °C          | °K  |         |          |
| 25          | 298,16 | 6,63    | 12,38    | 167         | 440 | 8,90    | 12,80    |
| 27          | 300    | 6,67    | 12,38    | 187         | 460 | 9,17    | 12,90    |
| 47          | 320    | 7,04    | 12,39    | 207         | 480 | 9,44    | 12,99    |
| 67          | 340    | 7,33    | 12,41    | 227         | 500 | 9,66    | 13,10    |
| 87          | 360    | 7,72    | 12,44    | 247         | 520 | 9,91    | 13,21    |
| 107         | 380    | 8,04    | 12,55    | 267         | 540 | 10,15   | 13,32    |
| 127         | 400    | 8,34    | 12,63    | 287         | 560 | 10,37   | 13,42    |
| 147         | 420    | 8,63    | 12,71    | 307         | 580 | 10,58   | 13,53    |
|             |        |         |          | 321         | 594 | 10,73   | 13,61    |

Таблица 391

ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ДЛЯ КАДМИЯ, ПО  
СТЭЛЛУ И СИНКЕ [132], кал/моль · град

| T, °K | $\Phi''$ | T, °K | $\Phi''$ | T, °K | $\Phi''$ |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| 298   | 12,37    | 1200  | 20,96    | 2200  | 33,55    |
| 300   | 12,37    | 1300  | 22,98    | 2300  | 34,27    |
| 400   | 12,62    | 1400  | 24,74    | 2400  | 34,94    |
| 500   | 13,09    | 1500  | 26,28    | 2500  | 35,56    |
| 600   | 13,66    | 1600  | 27,65    | 2600  | 36,15    |
| 700   | 14,56    | 1700  | 28,90    | 2700  | 36,69    |
| 800   | 15,37    | 1800  | 30,00    | 2800  | 37,20    |
| 900   | 16,09    | 1900  | 31,01    | 2900  | 37,69    |
| 1000  | 16,75    | 2000  | 31,92    | 3000  | 38,15    |
| 1100  | 18,62    | 2100  | 32,76    |       |          |

Таблица 392

ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ДЛЯ КАДМИЯ В  
СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО  
ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [132],  
кал/моль · град

| T, °K | $\Phi''$ | T, °K | $\Phi''$ | T, °K | $\Phi''$ |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| 298   | 40,07    | 1200  | 43,25    | 2200  | 45,71    |
| 300   | 40,07    | 1300  | 43,56    | 2300  | 45,90    |
| 400   | 40,27    | 1400  | 43,84    | 2400  | 46,08    |
| 500   | 40,64    | 1500  | 44,11    | 2500  | 46,26    |
| 600   | 41,04    | 1600  | 44,37    | 2600  | 46,44    |
| 700   | 41,46    | 1700  | 44,63    | 2700  | 46,60    |
| 800   | 41,86    | 1800  | 44,86    | 2800  | 46,76    |
| 900   | 42,24    | 1900  | 45,09    | 2900  | 46,92    |
| 1000  | 42,60    | 2000  | 45,30    | 3000  | 47,07    |
| 1100  | 42,93    | 2100  | 45,50    |       |          |

§ 35. ОКИСЬ КАДМИЯ CdO ( $M = 128,40$ )

Кристаллическая структура CdO. Решетка кубическая, тип В1. Класс симметрии  $O_h^5$ .  $a = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,35 \text{ \AA}$  [1].

Плотность CdO из рентгенографических данных составляет  $8,16 \text{ г/см}^3$  [1].

В просмотренной литературе не найдено указаний на фазовые превращения CdO. Однако Дитте [119] для процесса  $\text{CdO(ам)} \rightarrow \text{CdO(кр)}$  дает теплоту превращения  $540 \text{ кал/моль}$ .

Давление насыщенного пара CdO. Способность CdO к улетучиванию при  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  отмечалось Микстером [120]. В глубоком вакууме CdO начинает диссоциировать выше  $600^\circ\text{C}$ , диссоциация значительна при  $1000^\circ\text{C}$  [121]. По данным Дельца и Грауманна, возгонка CdO начинается выше  $1000^\circ\text{C}$  [122]. Кольмейер [123] дает температуру возгонки  $1390^\circ\text{C}$  Фейзер [124] —  $1385^\circ\text{C}$ . По мнению Славинского [125] CdO ниже  $300^\circ\text{C}$  может отдавать кислород и переходить в  $\text{Cd}_2\text{O}$ , затем  $\text{Cd}_4\text{O}$  и даже металлический кадмий.

Келли [41] дает следующие значения давления насыщенного пара CdO при различных температурах:

|                     |        |       |      |      |      |      |      |
|---------------------|--------|-------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{K}$ | 1143   | 1257  | 1403 | 1588 | 1677 | 1752 | 1832 |
| $P, \text{ ат}$     | 0,0001 | 0,001 | 0,01 | 0,1  | 0,25 | 0,5  | 1,0  |

Стэлл [43] приводит аналогичный ряд величин, выраженных в других единицах измерения:

|                         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$     | 1000 | 1100 | 1149 | 1200 | 1257 | 1295 | 1341 | 1409 | 1484 | 1559 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 1    | 5    | 10   | 20   | 40   | 60   | 100  | 200  | 400  | 760  |

Кубашевский и Эванс [45] для давления пара CdO в интервале  $298^\circ\text{K} - T_{\text{субл}}$  дают следующее уравнение:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = \frac{-14590}{T} - 1,76 \lg T + 16,83.$$

За точку кипения они принимают  $1497^\circ\text{C}$ .

Береславцева [126] методом, аналогичным методу Погорелого [142], нашла уравнение зависимости давления насыщенного пара CdO от температуры в пределах  $1173,1\text{--}1537,1^\circ\text{K}$ :

$$\lg P (\text{атм}) = -12310,5T^{-1} + 6,679.$$

Теплоемкость CdO. Истинные теплоемкости, по Миллару [127] и Келли [92, 129], приведены в табл. 393.

Зависимость теплоемкости от температуры твердой CdO Келли [41] выражает уравнением

$$C_p = 9,65 + 2,08 \cdot 10^{-3}T, \quad (5\%; \quad 298 - 1200^\circ\text{K}).$$

Он же для газообразной CdO предлагает  $C_p = 9,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Миллар [127] дает уравнение теплоемкости CdO для низких температур по Борну-Карману:

$$C_v = \frac{1}{P} \left[ D \left( \frac{\beta_v}{T} \right) + \sum_{s=1}^{P=1} e \left( \frac{\beta_v}{T} S \right) \right],$$

$$\beta_v(D) = 236, \quad \beta_v(e) = 478,5.$$

Таблица 393

## ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CdO

| $T, ^\circ\text{C}$ | $C_p$<br>кал/град·моль | Литератур-<br>ный<br>источник | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/град·моль | Литератур-<br>ный<br>источник |
|---------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|
| 10                  | 0,03                   | [92]                          | 151,9               | 8,045                  | [127]                         |
| 25                  | 0,51                   | [92]                          | 160,9               | 8,309                  | [127]                         |
| 50                  | 2,38                   | [92]                          | 177,1               | 8,774                  | [127]                         |
| 71,3                | 4,078                  | [127]                         | 194,9               | 9,165                  | [127]                         |
| 77,9                | 4,495                  | [127]                         | 200,0               | 9,310                  | [92]                          |
| 90,5                | 5,286                  | [127]                         | 232,5               | 9,879                  | [127]                         |
| 100                 | 5,76                   | [92]                          | 253,5               | 10,06                  | [127]                         |
| 101,1               | 5,843                  | [127]                         | 288,0               | 10,35                  | [127]                         |
| 112,2               | 6,402                  | [127]                         | 289,2               | 10,35                  | [127]                         |
| 124,2               | 6,942                  | [127]                         | 290,4               | 10,30                  | [127]                         |
| 136,1               | 7,460                  | [127]                         | 298,0               | 13,17±1                | [127]                         |
| 148,0               | 7,945                  | [127]                         | 298,16              | 10,38                  | [127]                         |
| 150,0               | 7,990                  | [92]                          |                     |                        |                               |

Имеющиеся экспериментальные данные совпадают с вычисленной по данной формуле до 0,2% (для температур до 160°K).

Теплота сублимации CdO. Келли [41] для процесса CdO (тв) → CdO (г) дает

$$\Delta H_T = 58500 - 0,65T - 1,04 \cdot 10^{-3}T^2,$$

откуда  $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^0 = 58214$  кал/моль,  $\Delta H_{1823^\circ\text{K}}^0 = 53820$  кал/моль ( $P_{\text{CdO}} = 760$  мм рт. ст. Келли принимает при 1832°K).

Энтальпия CdO. Если принять вышеприведенное уравнение Келли для теплоемкости CdO, то после интегрирования получим

$$H_T - H_{298}^0 = 9,65T + 1,04 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтропия CdO. Миллар [127] из теплоемкостей при низких температурах с помощью уравнения Борна-Кармана, экстраполированного в область низких температур, нашел

$$S_{298}^0 = \int C_p d \ln T = 13,7 \text{ э. е.}$$

Брицке и Капустинский [55], Кубашевский и Эванс [45], Россини с сотр. [44] и Келли [128, 129] принимают значение стандартной энтропии для CdO (тв),  $S_{298}^0 = 13,1 \pm 0,3$  кал/моль·град. Келли [128, 129] приводит энтропию CdO(г), вычисленную из

спектроскопических данных  $S_{298}^0 = 46,9$  кал/моль·град, оговариваясь, что ошибка может быть в несколько энтропийных единиц.

Используя значение стандартной энтропии  $S_{298,16}^0 = 13,1$  э. е. и уравнение Келли для теплоемкости, получаем следующее выражение для энтропии:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = -42,50 + 22,2 \lg T + 2,08 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота образования CdO. Большинство данных по теплоте образования CdO получено методом сжигания. Приводим результаты этих определений (кал/моль), относящиеся к реакции  $\text{Cd} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CdO}$ : Дитте [119] — 60 800, Мюллер [130] — 62 000, среднее из данных Дитте [119], Микстера [133] и Муза и Парра [134] — 65 233. Более поздние исследования той же реакции привели к следующим величинам: Беккер и Рот [135] — 62 360, Беккер и Рот (после внесения поправки) [135] — 61 040, Мах [137] — 61 200.

Хинке [135] получил величину — 64 200 из равновесия CdO (тв) = Cd (г) +  $\frac{1}{2}\text{O}_2$ . По такому же методу Уэно нашел — 65 900 кал/моль. Маколкин [136] методом э. д. с. определил — 62 150 кал/моль.

По сводке Брицке и др. [55], теплота образования CdO составляет — 62 360 кал/моль, Быховский и Россини [100] рекомендуют — 65 200 кал/моль, Кубашевский и Эванс [45] — 62 200 кал/моль.

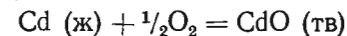
Вышеприведенные величины дали основание Брюеру [135] сделать заключение, что предложенная Россини и др. [44] цифра — 60 860 кал/моль является заниженной.

Для термодинамических расчетов в металлургии можно принять среднюю из данных Мах, Уэно и Маколкина, а также рекомендованных Быховским и Россини, Кубашевским и Эвансом и равную — 63 300 кал/моль.

Приняв для теплоемкостей Cd (тв) и CdO (тв) уравнения Келли и  $\Delta H_{298}^0 = -63300$  кал, получаем следующую зависимость теплоты образования CdO (тв) от температуры по реакции  $\text{Cd (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CdO (тв)}$ :

$$\Delta H_T = -63405 + 0,205T - 0,495 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,33 \cdot 10^{-5}T^3.$$

Для теплоты образования по уравнению



принимая теплоту плавления кадмия 1495 кал/моль и теплоемкость жидкого кадмия по Келли, равную 7,1. Из предыдущего

уравнения, а также используя эти две величины, находим

$$\Delta H_T^0 = -64\,355 - 1,585T + 0,975 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,33 \cdot 10^{-5}T^3.$$

Диссоциация CdO. Береславцева [126] экспериментально нашла уравнение зависимости константы равновесия реакции диссоциации CdO от температуры в пределах 594,1—1623,1°K  $2\text{CdO (тв)} = 2\text{Cd (г)} \pm \text{O}_2$

$$\lg K = -33\,776/T + 20,266 \text{ (ам)}.$$

Из этого уравнения может быть вычислена энергия диссоциации в указанном интервале температур.

Энтродия образования CdO. Изменение энтропии в реакции образования CdO по Маколкину [136] составляет  $\Delta S_{298,1}^0 = -23,787 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$

Изобарный потенциал образования CdO. Миллар [127], приняв  $\Delta S_{298}^0 = -23,23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  и  $Q_p = -62\,000$ , нашел  $\Delta Z_{298}^0 = -54\,200 \text{ кал/моль}$ , Маколкин [136] из электрохимических данных вычислил  $\Delta Z_{298}^0 = -55\,060 \text{ кал/моль}.$

По Россини с сотр. [44],  $\Delta Z_{298}^0 = -53\,790 \text{ кал/моль}$ . На основании своих опытов и данных Келли [129] по энтропии Мах [137] нашла  $\Delta Z_{298}^0 = -54\,100 \pm 300 \text{ кал/моль}$ . В данном справочнике рекомендуется средняя из этих величин:

$$\Delta Z_{298}^0 = -54\,290 \text{ кал/моль}.$$

### § 36. СЕРНИСТЫЙ КАДМИЙ CdS ( $M = 144,46$ )

Кристаллическая структура CdS. Сернистый кадмий встречается в двух модификациях. Первая (гренокит) образуется главным образом при осаждении CdS сероводородом из раствора галогенидов кадмия. Она имеет гексагональную решетку  $H$  типа  $H_T/T$  с параметрами:  $a = 4,131 \text{ Å}$ ,  $c = 6,691 \text{ Å}$ ,  $c/a = 1,620$  [1]. Осаждение CdS сероводородом из горячего раствора  $\text{Cd(NO}_3)_2$  и  $\text{CdSO}_4$  дает осадок сернистого кадмия с кубической решеткой типа сфалерита с  $a = 5,81 \text{ Å}$  и  $d(\text{Cd} - \text{S}) = 2,52 \text{ Å}$ .

Плотность CdS [90]. Плотность гексагонального гренокита колеблется в пределах 4,8—4,9 г/см<sup>3</sup>, искусственный CdS имеет плотность 4,5 г/см<sup>3</sup>.

Температура плавления CdS. Кубашевский и Эванс [45], Славинский [125] и Брюер и др. [42] принимают температуру плавления 1750°С под давлением 100 ат [138].

Давление насыщенного пара CdS. CdS возгоняется в струе азота при 980°С, под конец слегка спекается, не плавясь

[139]. В вакууме перегоняется без разложения при 770—780°С. При 958°К давление пара CdS составляет 0,0126 мм рт. ст. [44]. Методом молекулярной эффузии Веселовский [141] нашел следующую зависимость давления пара CdS от температуры:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -11\,256/T + 9,823$$

$$(\pm 0,01 - 0,02; 828 - 1030^\circ \text{ К}).$$

Для давления насыщенного пара CdS в аргоне Погорелый [142] дает уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -7420/T + 6,35 \lg T - 12,91 \text{ (800—1200}^\circ \text{ С)}.$$

Кубашевский и Эванс [45] для давления CdS предлагают уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -12\,200/T - 2,37 \lg T + 17,88 \text{ (298}^\circ - T_{\text{субл}}).$$

Погорелый [142] из данных по давлению пара вычислил температуру, при которой давление над твердым CdS определяется суммарным давлением продуктов диссоциации, равным атмосферному ( $P_{\text{Ca}} = 2/3 \text{ ат}$ ,  $P_{\text{S}_2} = 1/3 \text{ ат}$ ). Эта температура равна 1320°С.

Веселовский [141] вычислил точку сублимации CdS, равную  $1623 \pm 10^\circ \text{ К}$  при условии пригодности вышеприведенного уравнения зависимости давления пара от температуры для экстраполяции в область температур выше 1030°К.

Кубашевский и Эванс [45] принимают температуру сублимации 1380°С.

Теплоемкость CdS. По данным о низкотемпературной теплоемкости [143], Герасимов и Крестовников [90] составили уравнение

$$C_p = 3,53 + 5,31 \cdot 10^{-2} T - 7,0 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ (138 — 299}^\circ \text{ К)}.$$

Брицке и Капустинский [55] и Келли [144] рекомендовали следующее уравнение для высокотемпературной теплоемкости:

$$C_p = 12,9 + 0,90 \cdot 10^{-3} T \text{ (273 — 1273}^\circ \text{ К)}.$$

Энтальпия CdS. Используя последнее выражение для  $C_p$ , получаем следующее уравнение для энтальпии CdS:

$$H_T - H_{273} = -3556 + 12,9T + 0,45 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Теплота возгонки CdS. Для 958°К Россини и др. [44] приводят  $\Delta H_{\text{субл}} = 51,4 \text{ ккал}$ ,  $\Delta S_{\text{субл}} = 53,7 \text{ э. е.}$

Из вышеприведенного уравнения зависимости давления пара CdS от температуры Веселовский [141] для процесса  $\text{CdS (тв)} \rightarrow \text{CdS (г)}$  нашел  $\Delta Z_T^0 = 51500 - 31,76 T$ ,  $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 51500 \text{ кал}$ ,  $\Delta Z_{298}^0 = 42035 \text{ кал}$ .

По Брикке и др. [55], теплота сублимации при комнатной температуре  $\Delta H_{298}^0 = 35700 \text{ кал/моль}$ .

Кубашевский и Эванс [45] для  $25^\circ\text{C}$  дают  $\Delta H_{\text{субл}} = 54500 \text{ кал/моль}$ , для  $1380^\circ\text{C}$   $\Delta H_{\text{субл}} = 48200 \pm 4000 \text{ кал/моль}$ .

Энтропия CdS. Келли [128, 129] дает для CdS  $S_{298}^0 = 17,1 \pm 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , Россини и др. [44]  $S_{298}^0 = 17,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , Кубашевский и Эванс [45]  $S_{298}^0 = 16,5 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

С помощью уравнения Келли для теплоемкости CdS и, принимая  $S_{298}^0 = 17,1 \text{ э. е.}$ , находим

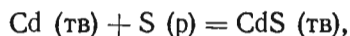
$$S_T^0 = -56,53 + 29,71 \lg T + 0,45 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота образования CdS. По более ранним работам, теплота образования CdS составляет  $-32850 \text{ кал/моль}$  [149],  $-34000 \text{ кал/моль}$  [150].

Погорелый [142] из своих экспериментальных данных по давлению пара CdS с использованием данных других авторов вычислил  $\Delta H_{298}^0 = -36,31 \text{ ккал/моль}$ , Маколкин [145] методом э. д. с. получил  $\Delta H_{298}^0 = -34,05 \text{ ккал/моль}$ . По Капустинскому и Коршунову [146],  $\Delta H_{298}^0 = -34,48 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ . Несколько позже они [147] методом прямого определения для реакции  $\text{Cd (тв)} + \text{S (p)} = \text{CdS (тв)}$  нашли  $\Delta H_{298}^0 = -34,755 \text{ ккал/моль}$ . Мало отличающееся от этой цифры значение  $\Delta H_{298}^0 = -34,77 \pm 0,45 \text{ ккал/моль}$  получил тем же методом Коршунов [148].

Брикке и др. [55], Кубашевский и Эванс [45] и Россини и др. [44] рекомендуют  $\Delta H_{298}^0 = -34,5 \text{ ккал/моль}$ . Близка к этой величине приведенная в 1936 г. Быховским и Россини [100]  $\Delta H_{298}^0 = -34,6 \text{ ккал/моль}$ .

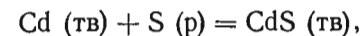
По Келли [134],  $\Delta H_{298}^0 = -34,35 \text{ ккал/моль}$ . Он же дает уравнение зависимости теплоты образования от температуры по реакции



$$\Delta H_T^0 = -35150 + 3,86T - 3,90 \cdot 10^{-3} T^2.$$

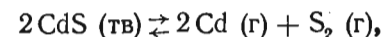
Для металлургических расчетов можно принять  $\Delta H_{298}^0 = -34,5 \text{ ккал/моль}$ .

Энтропия образования CdS. Изменение энтропии при реакции



по Келли [144], составляет  $\Delta S_{298}^0 = -2,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Изобарный потенциал образования CdS. Маколкин [145] из э. д. с. нашел для реакции  $\text{Cd (тв)} + \text{S (p)} = \text{CdS (тв)}$   $\Delta Z_{298}^0 = -32,97 \text{ ккал/моль}$ . Используя  $\Delta H_{298}^0 = -34,48 \text{ ккал/моль}$  [148] и данные других авторов, он рассчитал  $\Delta Z_{298}^0 = -33,61 \text{ ккал/моль}$ . Коршунов [148] из результатов измерений стандартной теплоты образования прямым методом и по данным других авторов для  $\Delta S_{298}^0 = -5,9 \text{ э. е.}$  нашел  $\Delta Z_{298}^0 = -32,74 \text{ ккал/моль}$ . Из давлений насыщенного пара в токе аргона и водорода Погорелый [142] составил уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции



$$\lg K = \lg P_{\text{Cd}}^2 P_{\text{S}_2} = -33970/T +$$

$$+ 20,486 \text{ (давление в ат, 1\%, 800 — 1000}^\circ\text{C)}.$$

Используя эти данные, Погорелый вывел уравнение для изобарного потенциала обратной реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -155400 + 93,7T, \text{ откуда } \Delta Z_{298}^0 = -127500 \text{ кал/моль}.$$

На основании результатов других авторов он вычислил для реакции образования CdS из Cd (тв) и S (p)  $\Delta Z_{298}^0 = -35,45 \text{ ккал/моль}$ . Для аналогичной реакции Россини и др. [46] приводят

$$\Delta Z_{298}^0 = -33,6 \text{ ккал/моль}.$$

Келли [144] вычислил температурную зависимость изменения изобарного потенциала для вышеприведенной реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -35150 - 8,89T \lg T + 3,90 \cdot 10^{-3} T^2 + 26,40T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -33,49 \text{ кал/моль}.$$

Данный справочник рекомендует среднюю из вышеприведенных величин стандартного изобарного потенциала образования  $\Delta Z_{298}^0 = -33,64 \text{ ккал/моль}$ .

## § 37. ХЛОРИДЫ КАДМИЯ

Хлористый кадмий  $\text{CdCl}_2$  ( $M = 183,31$ )

Кристаллическая структура  $\text{CdCl}_2$ . Тип C19, группа  $D_{3h}^5$ ,  $a_0 = 6,35$ ,  $\beta = 36^\circ 40'$  [1].

Плотность  $\text{CdCl}_2$ . Безводный твердый  $\text{CdCl}_2$ , по данным различных авторов, имеет плотность:  $d_{12} = 3,6354 \text{ г/см}^3$  [152],  $d_{23} = 3,938 \text{ г/см}^3$  [153],  $d_{16,9} = 3,655$  [154],  $d_{25} = 4,049$  [155]. Плотность жидкого  $\text{CdCl}_2$  равна 3,297 при  $600^\circ \text{C}$  [156] и падает с повышением температуры, согласно уравнению [157]

$$d_4^t = 3,731 - 6,85 \cdot 10^{-4} t \quad (600 - 800^\circ).$$

Температура плавления  $\text{CdCl}_2$ . Данные для температуры плавления начиная с  $1878^\circ \text{C}$  весьма различны и колеблются в интервале  $538-590^\circ \text{C}$ . Келли [99], Россини и др. [44], Брюер [101], Стэлл [43] и Кубашевский и Эванс [45] указывают одну и ту же величину  $841^\circ \text{K}$ , Блум и Уэлч  $837^\circ \text{K}$  [164].

Давление насыщенного пара  $\text{CdCl}_2$ . Вебер [158] и Хохмейстер [159] считают точку кипения  $\text{CdCl}_2$  равной  $964^\circ \text{C}$ , Майер [160]  $969,6^\circ \text{C}$ . В табл. 394 приведены данные Майера по давлению пара жидкого  $\text{CdCl}_2$ .

Таблица 394

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ [160]

| Температура       |                   | P, мм рт. ст. | Температура       |                   | P, мм рт. ст. |
|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|---------------|
| $^\circ \text{C}$ | $^\circ \text{K}$ |               | $^\circ \text{C}$ | $^\circ \text{K}$ |               |
| 728,4             | 1001,5            | 33,5          | 922,7             | 1195,8            | 518,7         |
| 765,3             | 1037,4            | 67,2          | 935,3             | 1208,4            | 569,2         |
| 784,0             | 1057,1            | 89,9          | 942,8             | 1215,9            | 622,3         |
| 802,8             | 1075,9            | 122,2         | 953,2             | 1226,3            | 668,2         |
| 824,7             | 1097,8            | 154,7         | 959,7             | 1232,8            | 714,0         |
| 841,9             | 1115,0            | 194,2         | 968,3             | 1241,4            | 766,3         |
| 854,5             | 1127,6            | 228,2         | 976,1             | 1249,2            | 824,1         |
| 867,6             | 1140,7            | 263,2         | 982,7             | 1255,8            | 878,0         |
| 878,3             | 1151,4            | 300,7         | 986,7             | 1259,8            | 913,8         |
| 888,0             | 1161,1            | 332,0         | 993,6             | 1266,7            | 944,9         |
| 897,9             | 1171,0            | 379,4         | 1002,8            | 1275,9            | 1012,3        |
| 905,4             | 1178,5            | 433,9         | 1007,9            | 1281,0            | 1044,6        |
| 920,0             | 1193,1            | 476,4         | 1012,8            | 1285,9            | 1075,0        |

Тарасенков и Скулкова [161] измерили давление пара  $\text{CdCl}_2$  в атмосфере хлора и в атмосфере азота и нашли между ними разницу, увеличивающуюся с ростом температуры (табл. 395). Брюер [101] объясняет разницу в летучести  $\text{CdCl}_2$  в хлоре и азоте, найденную Тарасенковым и Скулковой, тем, что может происходить некоторая диссоциация пара  $\text{CdCl}_2$  до  $\text{CdCl}$ , вследствие чего давление пара в атмосфере хлора ниже, чем в атмосфере азота. Диссоциация до металла, согласно термодинамическим данным, довольно мала. Парциальные давления газообразных веществ в смеси имеют следующие значения:  $P_{\text{CdCl}} = 10^{-2,8} \text{ ат}$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 10^{-3} \text{ ат}$ ,  $P_{\text{Cl}} = 10^{-3,6} \text{ ат}$ ,  $P_{\text{Cd}} = 10^{-5,6} \text{ ат}$ . Это относится к равновесной системе при  $P_{\text{CdCl}_2} = 1 \text{ ат}$  и температуре кипения  $\text{CdCl}_2$  ( $1240^\circ \text{K}$ ).

Таблица 395

ДАВЛЕНИЕ ПАРА  $\text{CdCl}_2$ , ПО ТАРАСЕНКОВУ И СКУЛКОВОЙ [161], см. рт. ст.

| t, $^\circ \text{C}$ | P     | t, $^\circ \text{C}$ | P     | t, $^\circ \text{C}$ | P     | t, $^\circ \text{C}$ | P     |
|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| в атмосфере хлора    |       | в атмосфере азота    |       | в атмосфере хлора    |       | в атмосфере азота    |       |
| 713                  | 3,18  | 709                  | 2,25  | 897                  | 29,28 | 933                  | 49,30 |
| 781                  | 7,68  | 793                  | 8,40  | 899                  | 34,78 | 939                  | 51,30 |
| 793                  | 8,28  | 828                  | 13,70 | 911                  | 32,10 | 948                  | 58,90 |
| 819                  | 12,98 | 845                  | 16,60 | 915                  | 33,18 | 953                  | 59,10 |
| 848                  | 15,48 | 860                  | 19,75 | 923                  | 33,98 | 964                  | 62,60 |
| 872                  | 25,98 | 870                  | 26,90 | 930                  | 39,38 | 968                  | 63,80 |
| 877                  | 24,28 | 874                  | 27,95 | 943                  | 42,98 | 969                  | 65,70 |
| 883                  | 24,68 | 899                  | 35,00 | 947                  | 45,68 | 974                  | 68,40 |
| 884                  | 28,68 | 903                  | 35,80 |                      |       |                      |       |

Герасимов, Крестовников и Тарасенков [162] по методу точки кипения нашли давления пара, значения которых приведены в табл. 396.

Таблица 396

ДАВЛЕНИЕ ПАРА, ПО ГЕРАСИМОВУ И ДР. [162]

| T, $^\circ \text{K}$ | P см. рт. ст. | T, $^\circ \text{K}$ | P см. рт. ст. | T, $^\circ \text{K}$ | P см. рт. ст. |
|----------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|
| 891                  | 0,30          | 1066                 | 10,19         | 1187                 | 50,82         |
| 955                  | 1,30          | 1099                 | 17,23         | 1203                 | 61,00         |
| 997                  | 2,80          | 1116                 | 22,90         | 1215                 | 67,82         |
| 1011                 | 4,10          | 1137                 | 31,60         | 1235                 | 72,23         |
| 1033                 | 6,20          | 1163                 | 40,52         |                      |               |

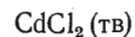
В приборе, в котором определялось давление пара, по окончании опыта было замечено выделение небольшого количества хлора, что указывало на диссоциацию  $\text{CdCl}_2$ .

Бартон и Блум [163] методом точки кипения определяли давление пара  $\text{CdCl}_2$  в зависимости от температуры. Они предложили следующее уравнение:

$$\lg P(\text{ат}) = -9133 T^{-1} - 5,04 \lg T + 25,907.$$

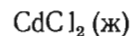
Вычисленная по этим данным точка кипения ( $P = 1 \text{ ат}$ ) составляет  $1233^\circ \text{К}$ .

Блум и Уэлч [164] методом потока (в струе сухого аргона) нашли следующие зависимости:  
для



$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 11,5753 - 9472,4 T^{-1}, (760 - 822,6^\circ \text{К});$$

для



$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 8,5371 - 6929,0 T^{-1}, (875,3 - 1026,1^\circ \text{К}).$$

Россини с сотр. [44] принимают давление пара  $\text{CdCl}_2$  при  $841^\circ \text{К}$  ( $568^\circ \text{С}$ ), т. е. при точке плавления, равное  $0,966 \text{ мм рт. ст.}$

Келли [41] для давления пара  $\text{CdCl}_2$  дает следующие значения:

|                            |        |      |      |      |      |
|----------------------------|--------|------|------|------|------|
| $P, \text{ ат}$ . . .      | 0,01   | 0,1  | 0,25 | 0,5  | 1,0  |
| $T, ^\circ \text{К}$ . . . | 914(ж) | 1050 | 1117 | 1177 | 1240 |

Стэлл [43] приводит температуры, соответствующие давлению насыщенного пара  $\text{CdCl}_2$ :

|                                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ . .    | 5   | 10  | 20  | 40  | 60  | 100 | 200 | 400 | 760 |
| $T, ^\circ \text{К}$ . . . . . | 618 | 656 | 695 | 736 | 762 | 797 | 847 | 908 | 967 |

Кубашевский и Эванс [45] дают следующие зависимости.  
Для твердого  $\text{CdCl}_2$  в пределах  $298^\circ \text{К}$  — т. плав.

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{9820}{T} - 2,07 \lg T + 17,87,$$

для жидкого  $\text{CdCl}_2$  в пределах т. плав. — т. кип.

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{9280}{T} - 5,03 \lg T + 25,88.$$

Теплоемкость  $\text{CdCl}_2$ . Крестовников и Каретников [166] по данным своих опытов составили уравнения:  
для средней удельной теплоемкости

$$c = 0,10153 + 2 \cdot 10^{-8} (t - 15) + 2,294 \cdot 10^{-8} (t - 15)^2$$

и для истинной удельной теплоемкости

$$c = 0,10154 - 1,536 \cdot 10^{-6} t + 0,877 \cdot 10^{-7} t^2.$$

Бричке с сотр. [55] обработали данные Крестовникова и Каретникова [166] и Гельмрейха [165] и представили следующим уравнением теплоемкости твердого  $\text{CdCl}_2$ :

$$C_p = 18,30 + 4,30 \cdot 10^{-3} T - 1,75 \cdot 10^{-5} T^{-2}, (3\%; 273 - 871^\circ \text{К}).$$

Для  $\text{CdCl}_2 (\text{ж})$   $C_p = 26,7$ , (5%;  $871 - 1070^\circ \text{К}$ ).

Кубашевский и Эванс [45] дают следующее уравнение теплоемкости твердого  $\text{CdCl}_2$ :

$$C_p = 16,0 + 7,7 \cdot 10^{-3} T, (6\%; 298^\circ \text{К} - \text{т. пл.}).$$

Ссылаясь на работы Крестовникова и Каретникова, Келли [88] выразил теплоемкость  $\text{CdCl}_2$  уравнением

$$C_p = 14,64 + 9,60 \cdot 10^{-3} T, (298 - 800^\circ \text{К}).$$

Фихте [167] также обрабатывал данные Крестовникова и Каретникова и получил другое уравнение:

$$C_p = 17,46 + 4,18 \cdot 10^{-3} T.$$

Ицкевич и Стрелков [168] получили данные по теплоемкости  $\text{CdCl}_2$  от  $1,6$  до  $300^\circ \text{К}$ . Определения выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновым термометром сопротивления. В табл. 397 приведены эти данные.

Приведенные данные по низкотемпературной теплоемкости хорошо согласуются с данными по высокотемпературной, опубликованными Крестовниковым и Каретниковым [166].

Таблица 397

МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{CdCl}_2$  (СГЛАЖЕННЫЕ ДАННЫЕ) [168]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль·град | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$<br>кал/моль·град |
|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| 2                   | 0,0022                 | 34                  | 3,83                   | 110                 | 12,97                  | 210                 | 16,72                  |
| 3                   | 0,0075                 | 36                  | 4,12                   | 115                 | 13,31                  | 215                 | 16,80                  |
| 4                   | 0,0177                 | 38                  | 4,42                   | 120                 | 13,63                  | 220                 | 16,88                  |
| 5                   | 0,0356                 | 40                  | 4,72                   | 125                 | 13,93                  | 225                 | 16,95                  |
| 6                   | 0,065                  | 42                  | 5,02                   | 130                 | 14,21                  | 230                 | 17,03                  |
| 7                   | 0,112                  | 44                  | 5,32                   | 135                 | 14,57                  | 235                 | 17,09                  |
| 8                   | 0,182                  | 46                  | 5,63                   | 140                 | 14,72                  | 240                 | 17,16                  |
| 9                   | 0,273                  | 48                  | 5,93                   | 145                 | 14,94                  | 245                 | 17,22                  |
| 10                  | 0,382                  | 50                  | 6,23                   | 150                 | 15,16                  | 250                 | 17,28                  |
| 12                  | 0,644                  | 55                  | 6,97                   | 155                 | 15,35                  | 255                 | 17,34                  |
| 14                  | 0,928                  | 60                  | 7,72                   | 160                 | 15,53                  | 260                 | 17,40                  |
| 16                  | 1,232                  | 65                  | 8,42                   | 165                 | 15,69                  | 265                 | 17,46                  |
| 18                  | 1,51                   | 70                  | 9,08                   | 170                 | 15,85                  | 270                 | 17,51                  |
| 20                  | 1,79                   | 75                  | 9,73                   | 175                 | 15,99                  | 275                 | 17,57                  |
| 22                  | 2,07                   | 80                  | 10,32                  | 180                 | 16,12                  | 280                 | 17,62                  |
| 24                  | 2,35                   | 85                  | 10,87                  | 185                 | 16,24                  | 285                 | 17,68                  |
| 26                  | 2,645                  | 90                  | 11,37                  | 190                 | 16,35                  | 290                 | 17,74                  |
| 28                  | 2,94                   | 95                  | 11,82                  | 195                 | 16,45                  | 295                 | 17,80                  |
| 30                  | 3,23                   | 100                 | 12,22                  | 200                 | 16,54                  | 298,16              | 17,84                  |
| 32                  | 3,53                   | 105                 | 12,60                  | 205                 | 16,63                  | 300                 | 17,85                  |

Таблица 398

ДАВЛЕНИЕ ПАРА  $\text{CdCl}_2$  ПО МАЙЕРУ [160]

| Температура      |                  | Давление<br>пара, $P$<br>мм рт. ст. | Теплота<br>испарения<br>кал/моль |
|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                                     |                                  |
| 655,1            | 928,3            | 7,6                                 | —                                |
| 735,0            | 1008,2           | 38                                  | —                                |
| 777,4            | 1050,6           | 76                                  | 35330                            |
| 840,0            | 1113,2           | 190                                 | 34190                            |
| 898,7            | 1171,9           | 380                                 | 32110                            |
| 923,9            | 1197,1           | 570                                 | 27890                            |
| 969,6            | 1242,8           | 760                                 | 26440                            |

В табл. 398 приведены данные Майера [160], найденные из давлений пара  $\text{CdCl}_2$  при разных температурах с использованием уравнения Клаузиуса — Клапейрона.

По данным Блума и Уэлча [164],  $L_{\text{исп}} = 31,70$  ккал/моль,  $L_{\text{возг}} = 43,31$  ккал/моль.

Теплота плавления  $\text{CdCl}_2$ . Крестовников и Каретников [166] нашли  $L_{\text{пл}} = 6780$  ккал/моль. Блум и Уэлч [164] по разнице в теплотах возгонки и испарения определили при  $837^\circ\text{K}$   $11610$  ккал/моль; Брюер [101] и Россини и др. [44] рекомендуют величину  $5300$  ккал/моль, приведенную ранее Келли [99].

Теплота испарения и возгонки. По одной из ранних работ [158] мольная теплота испарения равна  $26$  ккал/моль.

Зависимость теплоты испарения от температуры, по Бартону и Блуму [163], выражается уравнением

$$L_{\text{исп}} = 42,0 - 1,0 \cdot 10^{-2} T (\pm 0,2) \text{ ккал/моль.}$$

Келли [129] для процесса  $\text{CdCl}_2 (\text{ж}) \rightarrow \text{CdCl}_2 (\text{г})$  приводит следующее уравнение:

$$L_{\text{исп}} = 42260 - 10 T,$$

откуда  $L_{\text{исп}}^{298} = 39280$  ккал/моль,  $L_{\text{исп}}^{1240} = 29860$  ккал/моль.

Кубашевский и Эванс [45] приводят следующие данные:  $L_{\text{исп}}$  при температуре кипения ( $1248^\circ\text{K}$ )  $= 30,0 \pm 1,0$  ккал/моль;  $L_{\text{исп}}$  при  $25^\circ\text{C} = 39,5 \pm 1,2$  ккал/моль;  $L_{\text{возг}}$  при температуре плавления ( $841^\circ\text{K}$ )  $= 41,3 \pm 1,2$  ккал/моль;  $L_{\text{возг}}$  при  $25^\circ\text{C} = 43,6 \pm 2,5$  ккал/моль.

Россини и др. [44] принимают  $L_{\text{возг}} = 41,2$  ккал/моль при температуре плавления  $841^\circ\text{K}$  и давлении пара  $\text{CdCl}_2$   $0,966$  мм рт. ст. Теплота испарения при температуре кипения  $1240^\circ\text{K}$  принята ими равной  $29,4$  ккал/моль.

В данном справочнике рекомендуются следующие величины:  $L_{\text{исп}}$  при температуре кипения ( $1240^\circ\text{K}$ )  $= 30,11$  ккал/моль;  $L_{\text{исп}}$  при  $25^\circ\text{C} = 39,4$  ккал/моль;  $L_{\text{возг}}$  при температуре плавления ( $841^\circ\text{K}$ )  $= 42,3$  ккал/моль;  $L_{\text{возг}}$  при  $25^\circ\text{C} = 43,6$  ккал/моль.

Келли [129] для температурной зависимости изобарного потенциала испарения рекомендует уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 42260 + 23,0 T \lg T - 105,23 T,$$

откуда  $\Delta Z_{298}^0 = 27856$  ккал/моль.

Брюер [101] приводит изобарный потенциал испарения жидкого  $\text{CdCl}_2$  при  $1000^\circ\text{K}$ :  $\Delta Z_{1000}^0 = 6,1$  ккал/моль.

Энтропия, энтальпия и приведенный потенциал. Брикке и др. [55] приводят два значения энтропии:  $S_{298}^0 = 31,5 \pm 1,1$ ;  $S_{298}^0 = 31,16 \pm 0,5$ .

По Кубашевскому и Эвансу [45],  $S_{298}^0 = 29,0 \pm 2,0$ ; по Россини и др. [44],  $S_{298}^0 = 29,3$ ; по Келли [92],  $S_{298}^0 = 31,5 \pm 1,1$ ;  $S_{298}^0 = 31,2 \pm 1,0$  [128]; по Келли [129], для  $\text{CdCl}_2 (\text{тв})$   $S_{298}^0 = 31,2 \pm 2$ , для  $\text{CdCl}_2 (\text{г})$   $S_{298}^0 = 60,4 \pm 0,5$ .

Ицкевич и Стрелков [168] из своих результатов определения теплоемкости  $\text{CdCl}_2$  при низких температурах нашли  $S_{298}^0 = 27,55 \pm 0,08$  ккал/моль·град и  $H_{298}^0 - H_0^0 = 3791,3 \pm 11,4$  ккал/моль.

Считаем возможным рекомендовать эту величину.

Таблица 399

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ  
КРЕСТОВНИКОВА И КАРЕТНИКОВА

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}^0$<br>кал/моль | $S_T^0 - S_{298}^0$<br>кал/моль·град |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 400                 | 1780                          | 5,13                                 |
| 500                 | 3720                          | 9,46                                 |
| 600                 | 5750                          | 13,16                                |
| 700                 | 7840                          | 16,38                                |
| 800                 | 9990                          | 19,25                                |

$$H_T - H_{298} = 14,64 T + 4,80 \cdot 10^{-3} T^2 - 4792 \text{ (3\%; } 298 - 800^\circ\text{C)}.$$

Куилл [101] приводит следующие величины энтальпии и энтропии (табл. 400) и функции  $\Phi''$  (табл. 401).

Таблица 400

ДАННЫЕ КУИЛЛА [101] (ТОЧНОСТЬ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ 20\%)

| $T, ^\circ\text{K}$ | $S_T^0 - S_{298}^0$<br>кал/моль·град | $H_T^0 - H_{298}^0$<br>кал/моль |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 500                 | 10                                   | 4                               |
| 1000 (ж)            | 31                                   | 20                              |
| 1500                | 41                                   | 32                              |

Таблица 401

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ИЗ СВОДКИ КУИЛЛА  
[101], кал/моль·град (ТОЧНОСТЬ  $\pm 1$ )

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\frac{Z_T^0 - H_0^0}{T}$ | $\frac{\Delta Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$<br>кал/моль·град |
|---------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|
| 298,1               | 31,2                      | 34,4                                                  |
| 500                 | 33,2                      | 34,1                                                  |
| 1000                | 42,2 (ж)                  | 32,2 (ж)                                              |
| 1500                | 50,9                      | —                                                     |

Теплота образования  $\text{CdCl}_2$ . Теплота образования  $\text{CdCl}_2$ , по более ранним данным: Томсен [169] — 93 200 кал/моль, Перро [170] — 93 800 кал/моль, Лоренц и Фокс [171] — 86 800 кал/моль и Ричардс и Роу [172] — 93 000 кал/моль.

Брицке и др. [55] рекомендуют следующие значения теплоты образования  $\text{CdCl}_2$  из элементов (в интервале 600–760°С):  $\Delta H_{298}^0 = -92,15$  ккал/моль;  $\Delta H_{293}^0 = -93,10$  ккал/моль;  $\Delta H^0 = -87,12$  ккал/моль.

По данным Кубашевского и Эванса [45],  $\Delta H_{298}^0 = -93,1 \pm 0,5$  ккал/моль; по данным Брюера и др. [101],  $\Delta H_{298}^0 = -93,0 \pm 0,5$  ккал/моль; по Россини и др. [44],  $\Delta H_{298}^0 = -93,00$  ккал/моль.

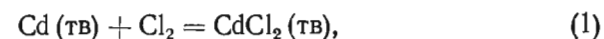
Исходя из рекомендованной выше величины  $L_{\text{исп}}$  изменение энтропии при испарении в точке кипения составит  $\Delta S = \frac{30110}{1240} = 24,28$  э. е.

Келли [86], обработав экспериментальные данные Крестовникова и Каретникова [166], представил их в следующем виде (табл. 399).

Уравнение для твердого  $\text{CdCl}_2$ :

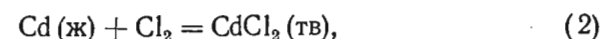
По Быховскому и Россини [100], теплота образования  $\text{CdCl}_2$  при 566°С равна —10,5 ккал/моль.

Фихте [167], используя данные различных авторов, приводит температурные зависимости теплоты образования  $\text{CdCl}_2$  для следующих реакций:

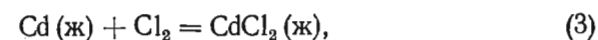


$$\Delta H_T^0 = -94080 + 3,76 T + 0,58 \cdot 10^{-3} T^2,$$

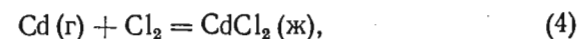
$$\Delta H_{298}^0 = -92910 \text{ кал/моль};$$



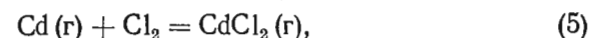
$$\Delta H_T^0 = -94980 + 2,09 T + 1,81 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$\Delta H_T^0 = -94510 + 9,59 T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$\Delta H_T^0 = -120620 + 11,75 T - 0,28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2,$$



$$\Delta H_T^0 = -78360 + 1,75 T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Изобарный потенциал образования  $\text{CdCl}_2$ . Льюис и Рэндалл [173] на основе энтропии и теплового эффекта подсчитали: при 25°С  $\Delta Z_{298}^0 = -82 260$ ; при 295°С  $\Delta Z_{568}^0 = -72 320$ .

Брицке и др. [55] приводят величину  $\Delta Z_{298}^0 = -81 878$  кал/моль, Россини и др. [44] — 81 880 кал/моль.

Фихте [167] приводит температурные зависимости изобарного потенциала для реакций (1–5):

$$\Delta Z_T^0 = -94080 - 8,66 T \lg T - 0,58 \cdot 10^{-3} T^2 + 62,19 T, \quad (I)$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -81980 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta Z_T^0 = -94980 - 4,82 T \lg T - 1,81 \cdot 10^{-3} T^2 + 53,78 T, \quad (\text{II})$$

$$\Delta Z_T^0 = -94510 - 22,09 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 101,98 T, \quad (\text{III})$$

$$\Delta Z_T^0 = -120620 - 27,06 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 142,13 T, \quad (\text{IV})$$

$$\Delta Z_T^0 = -78360 - 4,06 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 36,90 T. \quad (\text{V})$$

### Полухлористый кадмий $\text{CdCl}$ ( $M = 147,85$ )

По Хевези и Левенштейну [174], кадмий растворяется в  $\text{CdCl}_2$  с образованием  $\text{Cd}_2\text{Cl}_2$ . По Эйтелю и Ланге [174], исследовавших растворение  $\text{Cd}$  в  $\text{CdCl}_2$  ультрамикроскопическим методом при высоких температурах, образуется субгалоид, диссоциирующий при нагревании.

Уразов и Карнаухов [176] методом термического анализа исследовали систему  $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ .

В системе  $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$  в расплавленно-жидком состоянии образуется субхлорид кадмия, который может существовать в интервале от 520 до 550°С; выше этих температур происходит диссоциация по уравнению  $2\text{CdCl} \rightarrow \text{Cd} + \text{CdCl}_2$ .

Сведения о растворимости некоторых металлов в расплавленных галогенидах, в том числе о системе  $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ , приводят Укше и Букун [177].

Брюер и др. [103] приводит два значения функции  $\Phi''$  для  $\text{CdCl}$ :

$$\begin{array}{lll} T, ^\circ\text{K} & \dots\dots\dots & 298,1 \quad 500 \\ (Z_T^0 - H_{298}^0)/T, \text{ кал/моль} \cdot \text{град} & \dots\dots & 23 \quad 25 \end{array}$$

### § 38. СЕРНОКИСЛЫЙ КАДМИЙ $\text{CdSO}_4$ ( $M = 208,46$ )

Плотность  $\text{CdSO}_4$ . По данным Шредера [178], удельный вес  $\text{CdSO}_4$  равен 4,447 г/см<sup>3</sup>. Де Шюлтон [179] и Пердюль и Юлле [180] приводят соответственно 4,72 и 4,69 г/см<sup>3</sup>.

Температура плавления и превращения  $\text{CdSO}_4$ . Температура плавления  $\text{CdSO}_4$  была определена Руффом и Плате [181] равной 1000°С и приведена без изменения Кубашевским и Эвансом [45], Келли [99] и многими другими авторами.

Максимова [182] установила наличие  $\alpha$ -модификации, устойчивой до 500°С. В результате эндотермических эффектов при 500 и 512—525°С возникает  $\beta$ -модификация, устойчивая до 735°С, выше которой она переходит в  $\gamma$ -модификацию. Шаргородский

[182] установил наличие полиморфных превращений при 760—775°С и 830—840°С.

Теплоемкость, энтропия и приведенный потенциал  $\text{CdSO}_4$ . Низкотемпературную истинную теплоемкость  $\text{CdSO}_4$  определили с высокой точностью Пападопулос и Жиок [183].

Усредненные данные этих авторов приведены в табл. 402. Точность их при 15°К составляет до 3%, при 20°К 1% и выше 35°К 0,1%.

Таблица 402

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СУЛЬФАТА КАДМИЯ [183], кал/моль · град

| $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$  | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$  | $T, ^\circ\text{K}$ | $C_p$  |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| 15                  | 0,570  | 100                 | 12,420 | 220                 | 20,482 |
| 20                  | 1,180  | 110                 | 13,316 | 230                 | 20,969 |
| 25                  | 1,899  | 120                 | 14,151 | 240                 | 21,434 |
| 30                  | 2,712  | 130                 | 14,937 | 250                 | 21,879 |
| 35                  | 3,581  | 140                 | 15,679 | 260                 | 22,306 |
| 40                  | 4,474  | 150                 | 16,381 | 270                 | 22,717 |
| 45                  | 5,344  | 160                 | 17,049 | 280                 | 23,115 |
| 50                  | 6,173  | 170                 | 17,687 | 290                 | 23,500 |
| 55                  | 6,969  | 180                 | 18,297 | 298,16              | 23,806 |
| 60                  | 7,724  | 190                 | 18,880 | 300                 | 23,875 |
| 70                  | 9,149  | 200                 | 19,438 | 310                 | 24,240 |
| 80                  | 10,384 | 210                 | 19,972 | 320                 | 24,596 |
| 90                  | 11,451 |                     |        |                     |        |

Теплоемкости между 0 и 15°К установлены из графика  $C_p/T^2 - T$ . Эти кривые ниже 15°К приближаются к прямой линии, что позволило использовать предельный закон  $T^3$ .

Келли [144] для теплоемкости  $\text{CdSO}_4$ (тв) рекомендует следующее уравнение:

$$C_p = 18,48 + 18,5 \cdot 10^{-3} T, \quad (298 - T_{\text{пл}}^\circ \text{K}).$$

Бришке с сотр. [55] для теплоемкости  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  при 293°К приводят цифру  $C_p = 51,3$  кал/моль · град.

Келли [99] приводит теплоту плавления 4790 кал/моль.

Келли [128] для сульфата кадмия приводит значения энтропии  $S_{298}^0 = 31,3$  э.е. (ошибка может быть несколько э.е.).

Россини и др. [44] для твердого  $\text{CdSO}_4$  дают  $S_{298}^0 = 32,8$  э.е.

Пападопулос и Жиок [183] на основании своих опытов по определению низкотемпературной теплоемкости сульфатов кадмия нашли энтропии, которые приведены в табл. 403.

Таблица 403

ЭНТРОПИЯ СУЛЬФАТА КАДМИЯ [183], кал/моль · град

| T, °K | S <sub>T</sub> <sup>0</sup> | T, °K | S <sub>T</sub> <sup>0</sup> | T, °K  | S <sub>T</sub> <sup>0</sup> |
|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|--------|-----------------------------|
| 15    | 0,190                       | 100   | 9,804                       | 220    | 22,678                      |
| 20    | 0,433                       | 110   | 11,031                      | 230    | 23,600                      |
| 25    | 0,771                       | 120   | 12,227                      | 240    | 24,503                      |
| 30    | 1,188                       | 130   | 13,391                      | 250    | 25,388                      |
| 35    | 1,671                       | 140   | 14,526                      | 260    | 26,254                      |
| 40    | 2,207                       | 150   | 15,632                      | 270    | 27,103                      |
| 45    | 2,785                       | 160   | 16,710                      | 280    | 27,935                      |
| 50    | 3,391                       | 170   | 17,761                      | 290    | 28,752                      |
| 55    | 4,017                       | 180   | 18,787                      | 298,16 | 29,408                      |
| 60    | 4,656                       | 190   | 19,791                      | 300    | 29,554                      |
| 70    | 5,956                       | 200   | 20,774                      | 310    | 30,342                      |
| 80    | 7,260                       | 210   | 21,736                      | 320    | 31,116                      |
| 90    | 8,546                       |       |                             |        |                             |

Келли [99] для энтропии плавления рекомендует  $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 3,76$  э.е.

Пападопулос и Жиок [183] для сульфатов кадмия составили таблицу функций  $(H^0 - H_0^0)/T$  и  $(F^0 - H_0^0)$  (табл. 404).

Таблица 404

ФУНКЦИИ  $(H_T^0 - H_0^0)/T$  и  $\Phi' = -(Z_T^0 - H_0^0)/T$   
 ДЛЯ СУЛЬФАТА КАДМИЯ ПО ДАННЫМ [183], кал/моль · град

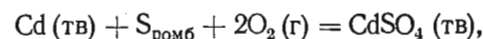
| T, °K | $(H_T^0 - H_0^0)/T$ | $\Phi'$ | T, °K  | $(H_T^0 - H_0^0)/T$ | $\Phi'$ |
|-------|---------------------|---------|--------|---------------------|---------|
| 15    | 0,143               | 0,047   | 160    | 9,300               | 7,410   |
| 20    | 0,321               | 0,112   | 170    | 9,775               | 7,986   |
| 25    | 0,563               | 0,208   | 180    | 10,230              | 8,557   |
| 30    | 0,853               | 0,375   | 190    | 10,669              | 9,122   |
| 35    | 1,180               | 0,491   | 200    | 11,094              | 9,680   |
| 40    | 1,536               | 0,671   | 210    | 11,504              | 10,232  |
| 45    | 1,911               | 0,874   | 220    | 11,902              | 10,776  |
| 50    | 2,296               | 1,095   | 230    | 12,286              | 11,314  |
| 55    | 2,685               | 1,332   | 240    | 12,659              | 11,844  |
| 60    | 3,074               | 1,582   | 250    | 13,020              | 12,368  |
| 70    | 3,842               | 2,114   | 260    | 13,369              | 12,885  |
| 80    | 4,585               | 2,675   | 270    | 13,706              | 13,397  |
| 90    | 5,290               | 3,256   | 280    | 14,034              | 13,901  |
| 100   | 5,955               | 3,849   | 290    | 14,353              | 14,399  |
| 110   | 6,585               | 4,446   | 298,16 | 14,605              | 14,803  |
| 120   | 7,182               | 5,045   | 300    | 14,663              | 14,891  |
| 130   | 7,749               | 5,642   | 310    | 14,965              | 15,377  |
| 140   | 8,290               | 6,236   | 320    | 15,260              | 15,856  |
| 150   | 8,806               | 6,826   |        |                     |         |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования  $\text{CdSO}_4$ . По данным до 1930 г., известны следующие величины теплоты образования (ккал/моль):  $-222,55$  [184],  $-219,9$  [185],  $-219,504$  [215]. Ниже приводим более поздние данные различных справочников.

Брицке и др. [55] рекомендуют  $\Delta H_{298}^0 = -222,22$  ккал/моль, приведенную Быховским и Россини [100] для  $\text{CdSO}_4$ .

По Кубашевскому и Эвансу [45],  $\Delta H_{298}^0 = -222,3 \pm 1,0$  ккал/моль, по Россини и др. [44],  $\Delta H_{298}^0 = -221,36$  ккал/моль.

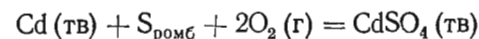
Келли [144] дает зависимость теплоты образования от температуры для реакции



$$\Delta H_T^0 = -218640 - 7,10 T + 4,64 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,754 \cdot 10^5 \cdot T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -221600 \text{ кал/моль}.$$

Келли [144] для температурной зависимости свободной энергии образования  $\text{CdSO}_4$  по реакции



предлагает уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -218640 + 16,35 T \lg T - 4,64 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 33,79 T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -195760 \text{ кал/моль}.$$

Россини и др. [44] принимают для образования  $\text{CdSO}_4$  из элементов  $\Delta Z_{298}^0 = -195990$  кал/моль.

Диссоциация  $\text{CdSO}_4$ . Пердюль и Юлле [180] показали, что  $\text{CdSO}_4$  выше  $700^\circ\text{C}$  неустойчив и разлагается на  $\text{CdO}$  и  $\text{SO}_3$ .

Гофман и Ванюков [186] нашли, что  $\text{CdSO}_4$  начинает разлагаться при  $827^\circ\text{C}$  с выделением  $\text{SO}_2$  и образованием  $5\text{CdO} \cdot \text{SO}_3$ ; выше  $878^\circ\text{C}$  он разлагается с выделением  $\text{SO}_3$  и образованием  $\text{CdO}$ .

Шаргородский [182] установил, что  $\text{CdSO}_4$  разлагается в интервале  $1015-1075^\circ\text{C}$ . Начала разложения и плавления совпадают. Интенсивно  $\text{CdSO}_4$  разлагается в расплавленном состоянии.

Цефт [187] манометрическим способом (точность  $\pm 0,5$  мм рт. ст.) изучил давление диссоциации нормального и основного

сульфата кадмия. Состав последнего принят в виде соли с формулой  $5,5\text{CdO} \cdot 2\text{SO}_3$ . В табл. 405 приведены эти данные.

Таблица 405

РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  
НОРМАЛЬНОГО И ОСНОВНОГО СУЛЬФАТОВ КАДМИЯ.  
ПО ДАННЫМ ЦЕФТА [187]

| Общее давление газов     |       | T, °K | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | % SO <sub>2</sub><br>в газах | P SO <sub>3</sub> , ат | -lg P SO <sub>3</sub> |
|--------------------------|-------|-------|--------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|
| P, ат                    | -lg P |       |                          |                              |                        |                       |
| Для нормального сульфата |       |       |                          |                              |                        |                       |
| 0,00329                  | 2,482 | 1082  | 0,924                    | 1,55                         | 0,000051               | 4,293                 |
| 0,00525                  | 2,278 | 1100  | 0,910                    | 1,75                         | 0,0000936              | 4,028                 |
| 0,00855                  | 2,068 | 1119  | 0,895                    | 1,83                         | 0,0001545              | 3,811                 |
| 0,0128                   | 1,893 | 1138  | 0,880                    | 1,90                         | 0,0002435              | 3,614                 |
| 0,0203                   | 1,692 | 1156  | 0,865                    | 2,05                         | 0,000416               | 3,380                 |
| 0,0276                   | 1,559 | 1175  | 0,851                    | 2,10                         | 0,000579               | 3,238                 |
| 0,0415                   | 1,382 | 1193  | 0,839                    | 2,20                         | 0,000913               | 3,040                 |
| 0,0598                   | 1,224 | 1211  | 0,826                    | 2,25                         | 0,001347               | 2,870                 |
| 0,0842                   | 1,075 | 1230  | 0,814                    | 2,35                         | 0,00198                | 2,704                 |
| 0,119                    | 0,924 | 1248  | 0,802                    | 2,52                         | 0,00300                | 2,523                 |
| 0,1684                   | 0,774 | 1267  | 0,790                    | 2,60                         | 0,00398                | 2,410                 |
| 1,000                    | 0,000 | 1370  | 0,730                    | 3,20                         | 0,032                  | 1,495                 |
| Для основного сульфата   |       |       |                          |                              |                        |                       |
| 0,00329                  | 2,482 | 1119  | 0,895                    | 1,20                         | 0,0000395              | 4,404                 |
| 0,0079                   | 1,102 | 1159  | 0,865                    | 1,30                         | 0,0001027              | 3,988                 |
| 0,0197                   | 1,706 | 1193  | 0,839                    | 1,42                         | 0,0002895              | 3,553                 |
| 0,0289                   | 1,540 | 1211  | 0,826                    | 1,50                         | 0,000433               | 3,364                 |
| 0,0434                   | 1,363 | 1230  | 0,814                    | 1,60                         | 0,000694               | 3,158                 |
| 0,0632                   | 1,199 | 1248  | 0,802                    | 1,67                         | 0,001055               | 2,976                 |
| 0,0842                   | 1,075 | 1267  | 0,790                    | 1,70                         | 0,00143                | 2,844                 |
| 1,000                    | 0,000 | 1410  | 0,710                    | 2,52                         | 0,0252                 | 1,598                 |

На основании этих данных выведены следующие уравнения:  
для диссоциации нормального сульфата

$$\lg P \text{ (ат)} = -\frac{12650}{T} + 9,25; P_{\text{SO}_3} = 1 \text{ ат при } 1096^\circ \text{C};$$

для диссоциации основного сульфата

$$\lg P \text{ (ат)} = -\frac{14100}{T} + 10,12; P_{\text{SO}_3} = 1 \text{ ат при } 1137^\circ \text{C}.$$

Используя величины давлений диссоциации, Цефт получил следующие уравнения для константы диссоциации и изобарно-изотермического потенциала реакций диссоциации:

для нормального сульфата

$$\lg K_p = -14060/T + 8,75; \Delta Z_T^0 = -64400 + 40,0 T;$$

для основного сульфата

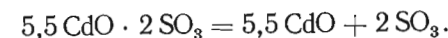
$$\lg K_p = -15200/T + 9,2; \Delta Z_T^0 = -69600 + 42,1 T.$$

Цефтом не приведены уравнения реакций диссоциации, однако можно предположить, что они выражаются следующими равенствами:

а) диссоциация нормального сульфата



б) диссоциация основного сульфата



### § 39. КАРБОНАТ КАДМИЯ $\text{CdCO}_3$ ( $M = 173,31$ )

Кристаллическая структура. Решетка ромбоэдрическая. Тип  $DO_3$ ; симметрия  $D_3^6$ ;  $a_0 = 5,112 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 47^\circ 24'$ .

В элементарной ячейке две молекулы [1].

Плотность  $\text{CdCO}_3$  колеблется между 4,26 и 4,49 г/см<sup>3</sup> [188]. Де Шултен [189] приводит 4,960 г/см<sup>3</sup>.

Теплоемкость. Кубашевский и Эванс [45] приводят следующее уравнение для истинной мольной теплоемкости  $\text{CdCO}_3$ :

$$C_p = 11,40 + 28,5 \cdot 10^{-3} T, (\pm 5\%, \text{ от } 298^\circ \text{K}).$$

Энтальпия. Исходя из предыдущего уравнения теплоемкости  $\text{CdCO}_3$ , составляем выражение для энтальпии:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = -4666 + 11,40 T + 14,25 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Энтропия. На основании вышеприведенного уравнения теплоемкости  $\text{CdCO}_3$  получаем выражение для энтропии:

$$S_T^0 - S_{298}^0 = -73,46 + 26,25 \lg T + 28,5 \cdot 10^{-3} T.$$

Келли и Андерсон [190] на основании приближенной оценки энтропии диссоциации  $\text{CdCO}_3$  на  $\text{CdO}$  и  $\text{CO}_2$  считают  $S_{298}^0$  для  $\text{CdCO}_3$  равной 25,2 э. е.<sup>1</sup> По данным Кубашевского и Эванса [45], эта величина равна  $24,0 \pm 2$  э. е. Из э. д. с. обратимого элемента энтропия  $\text{CdCO}_3$  найдена равной 23,1 э. е. [191].

<sup>1</sup> Россини и др. [44] рекомендуют эту же величину.

Если принять последнюю цифру, то уравнение для зависимости энтропии от температуры можно переписать в следующем виде:

$$S_T^0 = -50,36 + 26,25 \lg T + 28,5 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота образования  $\text{CdCO}_3$ . Прежние данные включают следующие величины теплоты образования: из элементов — 178,74 ккал/моль [192], из  $\text{Cd}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  — 84,93 ккал/моль [192], из  $\text{CdO}$  и  $\text{CO}_2$  — 23,28 ккал/моль [193].

Брицке с сотр. [55] рекомендуют величину теплоты образования  $\text{CdCO}_3$   $\Delta H_{298}^0 = -182$  ккал/моль.

Кубашевский и Эванс [45] предлагают  $\Delta H_{298}^0 = -179,0 \pm \pm 2,0$  ккал/моль, Россини с сотр. [44]  $\Delta H_{298,16^\circ}^0 = -178,7$  ккал/моль, для кристаллического  $\text{CdCO}_3$  и  $\Delta H_{298,16^\circ}^0 = -177,5$  ккал/моль для аморфного.

Быховский и Россини [100] рекомендуют  $\Delta H_{298}^0 = -178,6$  ккал/моль.

Келли и Андерсон [190] для процесса  $\text{CdCO}_3 = \text{CdO} + \text{CO}_2$  предлагают уравнение

$$\Delta H_T^0 = 23200 + 4,54 T - 8,71 \cdot 10^{-3} T,$$

$$\Delta H_{298}^0 = 23780 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{298}^0 = 39,0 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град.}$$

Для процесса  $\text{Cd} + \text{C} (\beta\text{-графит}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CdCO}_3$ ,

$$\Delta H_T^0 = -178850 - 9,14 T + 11,52 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,985 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -181890 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{298}^0 = -62,0 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град.}$$

Саегуса [191] из э.д.с. обратимого элемента нашел для теплоты образования  $\text{CdCO}_3$   $\Delta H_{298}^0 = -179027$  ккал/моль.

Энтропия образования  $\text{CdCO}_3$ . Келли и Андерсон [189] для стандартной энтропии образования  $\text{CdCO}_3$  из элементов дают величину  $\Delta S_{298}^0 = -62,0$  э. е. из  $\text{CdO}$  и  $\text{CO}_2$   $\Delta S_{298}^0 = -39,0$  э. е.

Изобарный потенциал образования  $\text{CdCO}_3$ . Келли и Андерсон [190] для процесса  $\text{Cd} (\text{тв}) + \text{C}_{\text{графит}} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CdCO}_3$  составили следующее уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -178850 + 21,05 T \lg T - 11,54 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,992 \cdot 10^5 T^{-1} + 5,38 T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -163410 \text{ ккал/моль}.$$

Для образования  $\text{CdCO}_3$  из  $\text{CdO}$  и  $\text{CO}_2$  они же приводят зависимость:

$$\Delta Z_T^0 = -23200 + 10,46 T \lg T - 8,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 13,80 T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -12145 \text{ ккал/моль}.$$

Расчетным путем Россини с сотр. [44] нашли  $\Delta Z_{298}^0 = -160,2$  ккал/моль, мало отличающуюся от последней величины Саегуса [191], который приводит значение  $\Delta Z_{298}^0 = -159925$  ккал/моль, найденное из э. д. с. обратимого элемента.

Диссоциация  $\text{CdCO}_3$ . Центнершвер и Андрусов [193] изучали диссоциацию  $\text{CdCO}_3$  путем снятия кривых изменения давления при нагревании; в идею этот метод аналогичен термическому анализу, но для исследования взяты иные координаты — вместо  $C$  и  $t$  взяты  $P$  и  $t$ . Они сравнили результаты опытов по методу снятия кривых статическим методом и пришли к заключению, что метод снятия кривых дает более правильные цифры, чем статический метод, по которому результаты получаются несколько ниже истинных. Результаты Центнершвера и Андрусова приведены в табл. 406.

Таблица 406

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{CdCO}_3$ , ПО [193]

| Температура      |                  | $P$ ,<br>мм рт. ст. | Температура      |                  | $P$ ,<br>мм рт. ст. |
|------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|---------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                     | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                     |
| 250              | 523,2            | 0,5                 | 342              | 615,2            | 306                 |
| 262              | 534,2            | 2,5                 | 347              | 620,3            | 407                 |
| 280              | 553,2            | 4                   | 353              | 626,2            | 525                 |
| 300              | 573,2            | 6                   | 359              | 632,2            | 792                 |
| 308              | 581,2            | 23                  | 363              | 636,2            | 1196                |
| 315              | 588,2            | 55                  | 368              | 641,2            | 1567                |
| 322              | 595,2            | 100,4               |                  |                  |                     |

Они обработали свои результаты термодинамически и дали уравнение для интервала температур 320—360° С (мм рт. ст.):

$$\lg P = -12,44 + 0,02439 T;$$

$$\lg P = -\frac{23275}{4,571 T} + 1,75 \lg T - 2,7685 \cdot 10^{-2} T +$$

$$+ 7,209 \cdot 10^{-5} T^2 - 4,4515 \cdot 10^{-8} T^3 + 3,2 \text{ по Нернсту:}$$

$$\lg P = -\frac{43630}{4,6 T} + 17,994 \text{ по Вант-Гоффу.}$$

Теплота диссоциации, вычисленная из давлений диссоциации, равна  $-43630$  кал/моль.

Интерполированные значения опытных данных для интервала температур  $320-360^\circ\text{C}$  и вычисленные по указанным уравнениям сведены в табл. 407.

Таблица 407

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{CdCO}_3$  (ИНТЕРПОЛЯЦИЯ)

| Температура      |                  | $P$ , мм рт. ст. | $P$ , мм рт. ст.                                 |                          |                             |
|------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ |                  | вычисленное по формуле Центнершве-ра и Андрусова | вычис-ленное, по Нернсту | вычис-ленное, по Вант-Гоффу |
| 320              | 593,2            | 100              | 105                                              | 100                      | 99                          |
| 330              | 603,2            | 190              | 186                                              | 183                      | 182                         |
| 340              | 613,2            | 330              | 324                                              | 332                      | 330                         |
| 350              | 613,2            | 570              | 562                                              | 589                      | 584                         |
| 360              | 623,2            | 1025             | 1000                                             | 1025                     | 1025                        |

Андрусов [194] продолжил изучение диссоциации  $\text{CdCO}_3$  методом снятия кривых изменения давления при нагревании и получил результаты, приведенные в табл. 408.

Таблица 408

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{CdCO}_3$  ПО АНДРУСОВУ [194]

| Температура      |                  | $P$ , мм рт. ст. |              | Температура      |                  | $P$ , мм рт. ст. |              |
|------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | наблю-денное     | вычис-ленное | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | наблю-денное     | вычис-ленное |
| 20               | 293,2            | —                | 0,069        | 335,5            | 608,7            | 571              | 572,9        |
| 150              | 423,2            | —                | 0,17         | 344              | 617,2            | 760              | 753,4        |
| 236              | 509,2            | 14,7             | 15,45        | 345              | 618,2            | 770,5            | 768,1        |
| 255              | 528,2            | 35               | 34,7         | 345,5            | 618,7            | 788              | 775,7        |
| 262              | 535,2            | 44               | 45,4         | 346              | 619,2            | 800              | 798,9        |
| 276              | 549,2            | 80               | 79,8         | 348              | 621,2            | 872              | 847,1        |
| 285              | 558,2            | 108              | 109,3        | 348,2            | 621,7            | 880              | 861,3        |
| 293              | 566,2            | 141              | 148,1        | 352              | 625,2            | 970              | 941,5        |
| 305,5            | 578,7            | 223              | 228,7        | 353              | 626,2            | 1010             | 980,1        |
| 319              | 592,2            | 340,5            | 348,5        | 400              | 673,2            | —                | 3430         |
| 326              | 599,2            | 424              | 434,6        | 500              | 773,2            | —                | 29465        |
| 329              | 602,2            | 458              | 478,1        | 600              | 873,2            | —                | 95270        |

На основании своих экспериментальных данных Андрусов составил уравнение, по Нернсту:

$$\lg P = -\frac{21500}{4,571 T} + 1,75 \lg T - \frac{0,0034354}{4,571} T + 6,08081,$$

которое дает хорошее совпадение с экспериментальными данными при повышенных давлениях; отклонения при низких давлениях значительны.

Величина  $\bar{Q}_p = 21500$  кал достаточно хорошо согласуется с термодинамическими данными.

Лерман и Спир [195] нашли экспериментально  $P = 1$  ат при  $375^\circ\text{C}$ .

Келли и Андерсон [190] приводят следующие данные по давлению диссоциации  $\text{CdCO}_3$ :

|                        |           |           |           |           |      |     |     |     |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|-----|-----|-----|
| $P$ , ат               | $10^{-4}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-1}$ | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 10  |
| $T$ , $^\circ\text{K}$ | 415       | 452       | 495       | 549       | 574  | 595 | 617 | 710 |

Шаргородский и Шор [196] методом термографии нашли, что  $\text{CdCO}_3$  разлагается непрерывно с эндотермическим эффектом в пределах  $385-430^\circ\text{C}$ .

#### § 40. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

##### Восстановление $\text{CdO}$ водородом

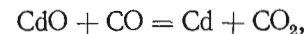
Мюллер [197] определил температуру начала восстановления  $250-260^\circ\text{C}$ , Глазер [198] —  $282^\circ\text{C}$  и Джон [199]  $280^\circ\text{C}$ . По Глазеру, восстановление при  $290-300^\circ\text{C}$  заканчивается полностью в течение 3 ч. Кинетика реакции восстановления имеет два периода: инкубационный и индукционный. Инкубационный период тем больше, чем ниже температура восстановления. В индукционном периоде скорость восстановления достигает максимума.

Более детально кинетику реакции восстановления порошкообразного  $\text{CdO}$  водородом изучали Фишбек и Шнейдт [200] методом пропускания водорода над навеской  $\text{CdO}$ , помещенной в электрической печи.

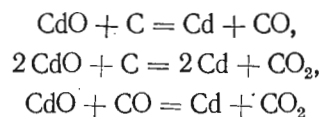
Авторы подсчитали теплоту активации и нашли, что она для реакции  $\text{CdO} + \text{H}_2$  равняется  $+25700$  кал, в то же время теплота реакции отрицательна ( $-7350$  кал).

##### Восстановление $\text{CdO}$ окисью углерода

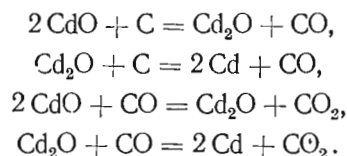
Реакцию восстановления  $\text{CdO}$  окисью углерода



где  $K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ , изучал качественно Бризли [201] и нашел, что вначале образуется  $\text{Cd}_2\text{O}$ , так что процесс восстановления  $\text{CdO}$  до металла можно представить проходящим через следующие стадии:  $\text{CdO} \rightarrow \text{Cd}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}$ . Одного мнения по вопросу восстановления  $\text{CdO}$  углеродом до  $\text{Cd}$  не имеется; на основании имеющихся данных реакции восстановления можно изобразить следующими уравнениями:



или



Кинетику реакции  $\text{CdO} + \text{CO} = \text{Cd} + \text{CO}_2$  изучали Фишбек и Шнейдт по вышеописанному способу (см. реакцию  $\text{CdO} + \text{H}_2$ ) и нашли, что теплота активации равна 25500 кал, а теплота реакции 2800 кал.

#### Реакция $\text{CdO}$ с серой

Кинетику реакции  $2\text{CdO} + 3\text{S} = 2\text{CdS} + \text{SO}_2$  изучали Фишбек и Шнейдт по вышеописанному способу (см. реакцию  $\text{CdO} + \text{H}_2$ ).

Авторы подсчитали теплоту активации и нашли, что она для  $\text{CdO} + \text{S}$  равняется 20500 кал, а теплота реакции 7500 кал.

#### Восстановление $\text{CdO}$ углеродом

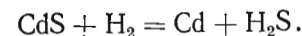
Дельц и Грауман [202] исследовали реакцию восстановления  $\text{CdO}$  углем, получаемым из сахара, и установили, что она идет при 530—620°C сначала медленно, а затем скорость ее быстро возрастает. Джонсон [203] для разного сорта углей нашел следующие температуры начала восстановления (°C):

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| Древесный уголь, обожженный при: |     |
| 600°C . . . . .                  | 767 |
| 1100°C . . . . .                 | 772 |
| Кокс . . . . .                   | 813 |
| Ачесоновский графит . . . . .    | 849 |

Таманн и Зворыкин [204] изучали динамику восстановления  $\text{CdO}$  углеродом методом термического анализа и установили, что восстановление происходит между 475 и 625°C (остановка на кривой нагревания и охлаждения). Качественно они установили, что при 475°C в смеси нельзя обнаружить металлического кадмия, а при 625°C стенки прибора покрываются налетом металлического кадмия.

#### Восстановление $\text{CdS}$ водородом

Реакция восстановления  $\text{CdS}$  водородом протекает по уравнению



Константа равновесия выражается формулой  $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ .

Реакция восстановления  $\text{CdS}$  водородом изучена Брицке и Капустинским [205] динамическим методом. При экстраполяции на нулевую скорость получены результаты, приведенные в табл. 409.

Таблица 409  
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ  $\text{CdS} + \text{H}_2 = \text{Cd} + \text{H}_2\text{S}$ , ПО [205]

| Температура |      | Экспериментальная $K_p$ | Вычисленная $K_p$    |
|-------------|------|-------------------------|----------------------|
| °C          | °K   |                         |                      |
| 521,8       | 795  | $0,29 \cdot 10^{-4}$    | $0,03 \cdot 10^{-4}$ |
| 625,8       | 899  | $0,50 \cdot 10^{-4}$    | $0,24 \cdot 10^{-4}$ |
| 730,8       | 1004 | $1,05 \cdot 10^{-4}$    | $0,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 835,8       | 1109 | $1,82 \cdot 10^{-4}$    | $2,94 \cdot 10^{-4}$ |
| 1045,8      | 1319 | $6,36 \cdot 10^{-4}$    | $18,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 1151,8      | 1425 | $18,2 \cdot 10^{-4}$    | $36,6 \cdot 10^{-4}$ |

Брицке и Капустинский произвели подсчет по упрощенному уравнению Нернста:

$$\lg K = -\frac{Q}{4,571 T} + \Sigma n \lg T + \Sigma ni$$

и получили значения вычисленной  $K_p$  (см. табл. 409), несколько отличные от экспериментальных при высоких температурах. Это они объясняют тем, что при высоких температурах (выше температуры кипения кадмия)  $\Sigma n = 0$ , а при этом обычно отклонения величин по упрощенному уравнению Нернста от экспериментальных величин. Они нашли тепловой эффект реакции, равным 19000 кал, что сильно отличается от найденного термодинамически (34000 кал).

## Окисление CdS

Бобиньи [206] показал, что CdS на воздухе при 450—480°С почти не окисляется. По Ричардсону [207]), окисление CdS в сульфат начинается при 550—600°С, а в сухом воздухе при указанных условиях изменения CdS им не установлено.

## Реакция CdS с CdO

Окунев, Кириянов и Сергин [208] изучали условия равновесия при взаимодействии сульфида кадмия с окисью кадмия.

В табл. 410 приведены расчетные, а в табл. 411 экспериментальные данные об условиях равновесия в системе

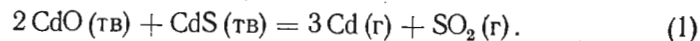


Таблица 410

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА, КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И РАВНОВЕСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ  $P_{\text{Cd}}$  ДЛЯ РЕАКЦИИ (1), ПО РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ [208]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\Delta Z_T^0$<br>кал/моль | $\lg K_p$ | $K_p$                 | $P_{\text{Cd}}, \text{ ат}$ |
|---------------------|----------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------------|
| 700                 | 40212                      | —9,033    | $9,18 \cdot 10^{-10}$ | $7,26 \cdot 10^{-3}$        |
| 800                 | 27749                      | —5,653    | $2,22 \cdot 10^{-6}$  | $5,08 \cdot 10^{-2}$        |
| 900                 | 15378                      | —2,865    | $1,36 \cdot 10^{-3}$  | $2,53 \cdot 10^{-1}$        |
| 1000                | 3092                       | —0,531    | $2,94 \cdot 10^{-1}$  | $9,70 \cdot 10^{-1}$        |

Таблица 411

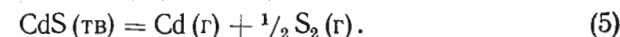
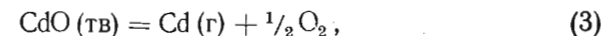
ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА, КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И РАВНОВЕСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ  $P_{\text{Cd}}$  РЕАКЦИИ (1) ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ [208]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\Delta Z_T^0$<br>кал/моль | $\lg K_p$ | $K_p$                | $P_{\text{Cd}}, \text{ ат}$ |
|---------------------|----------------------------|-----------|----------------------|-----------------------------|
| 700                 | 39703                      | —8,925    | $1,19 \cdot 10^{-9}$ | $7,72 \cdot 10^{-3}$        |
| 760                 | 32816                      | —6,785    | $1,67 \cdot 10^{-7}$ | $2,69 \cdot 10^{-2}$        |
| 850                 | 21220                      | —4,130    | $7,61 \cdot 10^{-5}$ | $1,22 \cdot 10^{-1}$        |
| 940                 | 11192                      | —2,040    | $9,48 \cdot 10^{-3}$ | $4,10 \cdot 10^{-1}$        |

Условия равновесия экспериментально изучались по методу потока нейтрального газа над реакционной смесью химически

чистых кристаллических CdO и CdS, взятых в стехиометрическом отношении.

При расчете величин  $\Delta Z_T^0$  и  $K_p$  было учтено влияние следующих процессов:



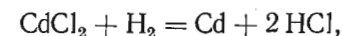
Поскольку ясно, что процессы (2) и (3) имеют незначительное влияние на основной процесс (1) по сравнению с (4) и (5), то была произведена оценка влияния лишь этих двух последних [142]. Оказалось, что выход продуктов по побочным процессам невелик и находится в пределах ошибки экспериментов, поэтому их влиянием можно пренебречь.

Изменение энтальпии системы при 298°К, рассчитанное из экспериментальных данных, оказалось равным 162400 кал/моль против 168200 кал/моль, согласно калориметрическим измерениям. Экспериментальные данные удовлетворительно выражаются уравнениями:

$$\Delta Z_T^0 = 159350 - 122,83 T, \lg K_p = -35413 T^{-1} + 27,45.$$

Восстановление CdCl<sub>2</sub> водородом

Бекетов, Рыбалкин [209] и Бертелло [210] в согласии между собой нашли температуру восстановления CdCl<sub>2</sub> равной 440°С. Реакция восстановления протекает по уравнению

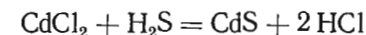


$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}.$$

Еллинек и Улот [211] изучили эту реакцию динамическим методом, подходя к равновесию со стороны водорода и определяя константу при нулевой скорости методом экстраполяции. При 550°С они получили значение константы равновесия, равное 5,7.

Реакция CdCl<sub>2</sub> с сероводородом

Еллинек и Подъяски [212] изучили реакцию



динамическим методом, подходя к равновесию с обеих сторон и определяя константу при нулевой скорости методом экстраполя-

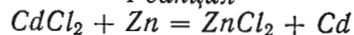
Таблица 412

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ  
С СЕРОВОДОРОДОМ, ПО [212]

| Температура |       | lg K <sub>p</sub><br>экспери-<br>ментально |
|-------------|-------|--------------------------------------------|
| °C          | °K    |                                            |
| 232         | 505,2 | 0,169                                      |
| 274         | 547,2 | 0,499                                      |
| 321         | 594,2 | 1,138                                      |
| 352         | 625,2 | 1,510                                      |

ции, получая при этом совпадение констант до 2%. Результаты их исследований приведены в табл. 412.

#### Реакция



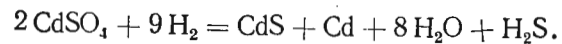
Данная система была изучена Елагиной и Палкиным [213] методом термического анализа, т. е. записью кривых охлаждения полученных солевых и металлических сплавов на пирометре Н. С. Курнакова. Они установили, что реакция

взаимодействия  $\text{CdCl}_2$  с  $\text{Zn}$  начинается при температуре 370—390°С, т. е. ниже температур плавления и хлористого кадмия и металлического цинка. С повышением температуры до точки плавления  $\text{CdCl}_2$  реакция замедлялась, причем кадмий частично растворялся в образующемся хлористом кадмии. Очевидно, при повышении температуры увеличивается растворимость кадмия в  $\text{CdCl}_2$  за счет образования  $\text{CdCl}$ , что могло препятствовать реакции  $\text{CdCl}_2$  с цинком. Поэтому в качестве исходной соли использовали эвтектическую смесь с 60% (мол.)  $\text{CdCl}_2$  и 40% (мол.)  $\text{NaCl}$ , которая плавится при 417°С. В этом случае при 420°С реакция вытеснения кадмия проходила практически полностью.

Авторы показали, что при 380°С химическое взаимодействие в расплаве  $\text{ZnCl}_2 + \text{Cd}$  не происходит. Исходя из этого, система  $\text{CdCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cd}$  рассматривается как система (практически) крайнего типа со стабильной диагональю  $\text{ZnCl}_2 + \text{Cd}$  и характеризуется как реакция вытеснения  $\text{CdCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cd}$ , идущая необратимо в сторону образования  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{Cd}$ .

#### Восстановление $\text{CdSO}_4$ водородом

Шюллер [214] показал, что при красном калении  $\text{CdSO}_4$  восстанавливается водородом по уравнению



#### ЛИТЕРАТУРА

##### К ГЛАВЕ I

1. Jevins, Straumanis. Z. phys. Ch., 1936, 33, 256; 34, 402, 1936. J. appl. Phys., 1949, 20, 726.
2. E. D. Wilson. Proc. Phys. Soc., 1941, 53, 235.
3. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III. Металлургиздат, 1935, стр. 6.
4. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952, 238.
5. D. B. Richards. Transactions of american Ch. Society for Metals, 1942, 30, № 2, 326.
6. O. Kubashewski and E. Evans. Metallurgical thermochemistry. London, 1958.
7. Selected values of chemical thermodynamic properties Circular of the national bureau of standards 500 под ред. Rossini, Wagman and all., 1952.
8. D. R. Stull and G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the Elements, 1956, 12, 37—38.
9. R. Porter, P. Schissel, M. J. Ingrem. J. Ch. Phys., 1955, 23, 339.
10. H. Wartenberg. Z. f. Elektrochemie, 1913, 19, 482.
11. H. G. Greenwood, M. S. B. Fellow. Proc. Roy. Soc., 1909, A82, 396; 1910, A83, 483.
12. E. Baur, K. Brunner. Helv. Ch. Acta, 1934, 17, 958.
13. L. Farkas. Z. Phys., 1931, 70, 733.
14. L. Brewer, A. M. Searcy. J. Amer. Ch. Soc., 1951, 73, 5309.
15. Ю. А. Приселков, Ю. А. Сапожников, А. В. Цепляева. Изв. АН СССР, ОТН, 1959, № 1, 106.
16. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, 1961.
17. W. Nernst, F. Schwes. Ber. Berl. Acad., 1914, 355.
18. W. Nernst, F. Schwes. ICTV, 1929, 85.
19. E. Griffiths. Proc. phys. Soc., 1894, 13, 324; Rep. Brit. Ass. Oxford, 1894, 568; Phil. Mag., 1895, 5, 39, 47, 143.
20. W. Nernst, F. Lindemann. Ber. Berl. Acad., 1911, 494.
21. W. Nernst, F. Lindemann. Z. Elch., 1911, 17, 817.
22. C. Jaeger, J. C. Disselhorst. Wiss. Abt. phys. Techn. Riech., 1900, 3, 269.
23. E. Eastman, Q. Williams. J. Amer. Chem. Soc., 1924, 1178, 46, 83.
24. E. Griffiths. ICF, v. 92, 1929.
25. P. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81.
26. J. A. Kok and W. H. Keesom. Physica, 1937, 4, 835.
27. C. G. Maier and C. T. Andersen. J. Ch. Phys., 1934, 2, 513.
28. P. F. Meads. The Absorption of Thermal Energy in the Solid State. The Heat Capacities of Aluminium, Copper, Silver and Lead Ph. D. Thesis University of California, 1932.

29. W. Nernst and F. Shwers. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen Sitzb. König preuss. Akad. Wiss. 1914, 355.
30. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, 89A, 158.
31. V. Koref. Ann. Phys., 1911, 4, 36, 49.
32. U. Behn. Wied. Ann., 1898, 66, 237.
33. T. Richards, F. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 414.
34. W. A. Tilden. Proc. Roy. Soc., 1936, 71, 220; Phil. Trans., 201A, 37, 1903.
35. Kopp. Lieb. Ann. Suppl., 1865, 3, 289.
36. Regnault. Ann. Chem. Phys., 1865, 3, 46, 266.
37. A. Magnus. Ann. Phys., 1910, 4, 31, 597.
38. F. W. Glaser. Met., 1904, 1, 103, 121.
39. Tomlinson. Proc. Roy. Soc., 1885, 38, 494.
40. Naccari. Atti Torino, 1887, 23, 107.
41. Richards. Ch. News, 1892, 65, 97.
42. Bontscheff. Die Abhängigkeit der speriphischen Wärme des festen Aluminiums von der Temperatur. Zürich, 1899.
43. C. H. Shomate, B. F. Naylor. J. Am. Ch. Soc., 1945, 67, 72.
44. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
45. Pionchon. Ann. chim. phys., 1887, 6, 11, 33.
46. H. B. Greenwood. Z. phys. Ch., 1911, 76, 484.
47. Н. С. Лашенко. ЖРФХО, 1914, 46, 311.
48. Roos. Z. anorg. Ch., 1916, 94, 329.
49. Wüst, Meuthen, Dürer. Fortshunsarb. Ingenier Ver., 204, 1918.
50. I. Awbery, E. Griffiths. Proc. phys. Soc., 1926, 38, 378.
51. S. Umino. Sci. Rep. Tohoku, 1926, 15, 615.
52. W. Oclsen, Moeddel. Mitt. K. W. I. Eisenforschung, 1937, 19, 1.
53. O. Kubaschewski. Z. Electrochem., 1950, 54, 275.
54. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 1, 1960.
55. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, J. Jaffe. Selected Values of chemical Thermodynamic properties Wasching-ton, 1952.
56. K. E. Wittig. Z. Metallkunde, 1952, 43, 158.
57. T. Richards. J. Frankl. Inst., 1919, 187, 581.
58. K. K. Kelley, U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 383.
59. L. Farkas. Z. Phys., 1931, 70, 733.
60. E. Baur, R. Brunner. Helv. Ch. acta, 1934, 17, 962.
61. R. G. Johnson, D. E. Hudson, W. C. Coldwell, F. H. Speding, W. R. Savage. J. Ch. Phys., 1956, 25, 917.
62. R. Gewehr. Z. anorg. Ch., 1932, 209, 29.
63. Meething Tabellen Zur Berechnung des gesamten und frein Wärmehalts fester Körper. Abhandl. deutsch. Bunsen-Gesellsch., 1919.
64. V. Spitzin. Z. anorg. Ch., 1930, 189, 339.
65. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 1914, 90, 557.
66. Pionchon. Compt. rend., 1892, 115, 162.
67. T. Richards. Ch. News, 1882, 46, 178.
68. Leverrur. Compt. rend., 1892, 114, 907.
69. Lewis. J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, 80.
70. G. W. Eastman. J. Amer. Ch. Soc., 1917, 39, 2554; 1922, 44, 1008.
71. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1932, 350.
72. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1936, 394.
73. C. G. Meier, C. T. Anderson. J. Ch. Phys., 1934, 2, 513.
74. P. F. Meads. Ph. D. Thesis-Univ. of Califf, 1932.
75. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
76. Термодинамические свойства индивидуальных веществ под ред. акад. В. П. Глушкова. Изд-во АН СССР, 1962.

77. L. Brewer, A. W. Searcy. Annual Rev. Phys. Ch., 1956, 7, 259.
78. J. Drowart, G. De Maria, R. P. Burns, M. G. Inghram. J. Ch. Phys., 1960, 32, 1366.
79. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1960, 584.
80. A. Lagerqvist, N. E. L. Nilson, R. F. Barrow. Arkiv fys., 1957, 12, 543.
81. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания под ред. В. П. Глушко. Изд-во АН СССР, 1956.
82. В. А. Медведев. ЖФХ, 1958, 32, 1960.
83. R. J. Ackerman, R. J. Thorn. J. Amer. Ch. Soc., 1956, 78.
84. S. W. Sears, L. Navias. J. Ch. Phys., 1959, 30, 1111.
85. J. Drowart, R. P. Burns, G. De Maria, M. G. Inghram. J. Ch. Phys., 1959, 31, 1131.
86. G. De Maria, J. Drowart, M. G. Inghram. J. Ch. Phys., 1959, 30, 318.
87. И. В. Вейц, А. В. Гуревич. ЖФХ, 1956, 108, 659.
88. Л. В. Гурвич, И. В. Вейц. Изв. АН СССР, серия физ., 1958, 22, 673.
89. J. P. Coughlin. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides. U. S. Bur. of Mines Bull 542, Washington, 1954.
90. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических соединений веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.
91. Schröder. Pogg. Ann., 1859, 106, 226.
92. Liversidge. J. Amer. Ch. Soc., 1894, 16, 205—209.
93. Rammelsberg. Hand. d. Kryst., Leipzig; Z. anorg. Ch., 1881, 133, 221.
94. O. Ruff, W. Goebel. Z. anorg. Ch., 1924, 133, 221.
95. L. Puyling, S. Heandricks. J. Amer. Ch. Soc., 1925, 47, 782.
96. L. Payling, S. Herdricks. Z. Kryst., 1926, 64, 303.
97. Zachariasen. Sv. Norske Vid. Akad. Oslo, 1928, 4.
98. W. Biltz, A. Lemke, K. Meisel. Z. anorg. Ch., 1930, 186, 377.
99. O. Ruff, H. Seifferheld. Z. anorg. Ch., 1913, 82, 387.
100. Z. W. Kanolt, Z. anorg. Ch., 1914, 85, 15.
101. H. Wartenberg. Z. anorg. Ch., 1928, 176, 359.
102. O. Ruff, S. Ebert. Z. anorg. Ch., 1929, 180, 218.
103. E. N. Bunting. Bur. Stand. J. Res., 1931, 6, 948.
104. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.
105. L. Brewer. Chemical Reviews, 52, № 1, 1953.
106. O. Ruff, L. Schmidt. Z. anorg. Ch., 1921, 117, 172.
107. O. Ruff, Ch. Ztg., 1921, 45, 523.
108. O. Ruff, M. Kenschak. Z. Elek., 1926, 32, 515.
109. S. Parks, K. K. Kelley. J. Phys. Ch., 1926, 30, 47—50.
110. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 13, 59.
111. A. B. Newman, G. G. Brown. Ind. Eng. Ch., 1930, 22, 998.
112. W. Roth, W. Bertram. Ind. Eng. Ch., 1930, 22, 998.
113. W. Roth, W. Bertram. Z. Eleh., 1929, 35, 304.
114. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 13, 60, 62.
115. Nilson. Peterson. Ber., 13, 1461. Compt. rend., 1880, 21, 233.
116. Regnault. Ann. Chem. Phys., 1841, 3, 1, 145, 174.
117. Joly. Proc. Roy. Soc., 1887, 41, 250.
118. W. A. Tilden. J. Ch. Soc., 1905, 87, 551.
119. N. A. Kolossoewsky, Skoulski. Bull. Soc. Ch., 1930, 4, 47, 140.
120. G. B. Wilkes. J. Amer. Ceramic. Soc., 1932, 15, 76.
121. H. Wartenberg, G. Witzel. Z. Elch., 1919, 25, 211.
122. H. E. Gronow, H. E. Schwiete. Z. anorg. Ch., 1933, 216, 187.
123. H. Esser, R. Averdick, W. Grass. Arch. f. Eisenhüttenw., 6, 1933.

124. G. D. Treadwell, L. Terebesi. *Helvetia Ch. Acta* XVI, 1934.
125. T. Richards. *Metallurg. Berechnungen*, 49, 1897.
126. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1948, 434.
127. F. Simon, R. C. Swain. *Z. phys. Ch.*, 1935, 28, 189.
128. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 477, 1950.
129. E. C. Kerr, H. L. Johnston and N. C. Hallett. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1950, 72, 4740.
130. D. C. Ginnings, G. T. Furukawa. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1953, 75, 522.
131. Thomsen. *J. prakt. Ch.*, 1875, 2, 11, 255.
132. M. Berthelot. *Ann. Ch. Phys.*, 1878, 5, 15, 185.
133. M. Berthelot. *Ann. Ch. Phys.*, 1901, 7, 22, 482.
134. I. B. Baille, C. Fery. *Ann. Ch. Phys.*, 1889, 6, 17, 246.
135. T. Richards. *J. Frankl. Inst.*, 1895, 139, 295.
136. J. E. Moose, S. W. Parr. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1924, 46, 2660.
137. W. Roth, D. Mullr. *Z. phys. Ch.*, 1929, 144A, 257.
138. W. Roth. *Helvetia chimica Acta* XVI, 922, 1934.
139. W. Fisher. *Verh. deut. phys. Ges.*, 1919, 21, 539.
140. W. G. Mixter. *Amer. J. Sci.*, 1890, 39, 295.
141. A. Meichsner, W. Roth. *Z. Elch.*, 1934, 40, 19.
142. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, New York, 1936.
143. W. Lange. *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde*, 1949.
144. H. Ulich. *Chem. Thermodynamik*, 1930, 142.
145. P. Drossbach. *Z. Elch.*, 1830, 36, 179.
146. M. de Kay Thompson. *The total and free energies of formation of the oxides of the thirty-two metates*, New York, City, 1942.
147. L. Terebesi. *Helv. chim. Acta*, 1934, A17, 804.
148. R. Brunner. *Z. Elektrochem.*, 1932, 38, 55.
149. E. Baur, R. Brunner. *Z. Elektrochem.*, 1934, 40, 154.
150. W. A. Roth, U. Wolf, O. Fritz. *Z. Elektrochem.*, 1940, 46, 42.
151. W. A. Roth, G. Wirths, H. Berendt. *Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 264.
152. P. E. Snyder, H. Seltz. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1945, 67, 683.
153. C. E. Holley, E. J. Huber. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1951, 73, 5577.
154. A. Schneider, G. Catto. *Z. anorg. und allgem. Ch.*, 1954, 277, 41.
155. A. D. Mah. *J. Phys. Ch.*, 1957, 61, 1572.
156. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. *Термические константы неорганических веществ*. Изд-во АН СССР, 1949.
157. J. Flahaut. *Comptes rendus*, 1951, 232, № 4, 334, № 23, 2100.
158. Mourlot. *Ann. Ch. Phys.*, 1899, 7, 17, 510.
159. W. Biltz, F. Caspari. *Z. anorg. Ch.*, 1911, 71, 191.
160. C. R. Picon. *Bull. Soc. Ch.*, 1910, 4, 45.
161. M. Berthelot. *Thermochemie*, 1897, 2, 330.
162. А. Ф. Капустинский, Ю. М. Голутвин. *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 1951, 192.
163. И. А. Коршунов. *ЖФХ*, 1939, т. XIII, № 5, стр. 703.
164. M. Heise, K. Wieland. *Helv. chim. Acta*, 1951, 34, 2182.
165. L. M. Foster, A. S. Russel, C. N. Cochran. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1950, 72, 2580.
166. J. S. Gordon. *Amer. Rocket. Soc. J.*, 1959, 29, 455.
167. R. L. Altman. *J. Ch. Phys.*, 1959, 31, 1035.
168. P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent, D. L. Levi. *Disc. Faraday Soc.*, 1948, № 4, 206.

169. R. Heimgartner. *Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.*, 1952, 18, 241.
170. E. Müscher. *Helv. phys. Acta*, 1935, 8, 279.
171. E. Müscher. *Helv. phys. Acta*, 1936, 9, 693.
172. Landolt-Börnstein. *Phys.-Chem. Tabellen* 6 Aufl., 1, 4, 1955.
173. W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 115, 241.
174. W. Biltz, W. Wein. *Z. anorg. Ch.*, 1922, 121, 260.
175. W. Biltz, A. Voigt. *Z. anorg. Ch.*, 1933, 121, 39.
176. W. Biltz, E. Kenneke. *Z. anorg. Ch.*, 1925, 147, 186.
177. J. D'Ans, E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* Berlin, Springer Verlag, 1943.
178. R. Fichte. *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride*, Berlin, 1953.
179. Д. П. Стэлл. *Таблицы давления пара индивидуальных веществ*. ИЛ, 1949.
180. G. D. Treadwell and L. Terebesi. *Helv. chim. Acta*, 1932, 15, 1053.
181. W. Fischer, O. Rahlfs. *Z. anorg. Ch.*, 1932, 205, 24, 26.
182. Friedel, Crafts. *Compt. rend.*, 1887, 106, 1764.
183. *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials thermodynamics* 1950 Ed. Quell.
184. U. S. Maier. *Bur. Min. Techn. Pap.*, 1929, 360, 54.
185. W. Fischer, O. Rahlfs, B. Benze. *Z. anorg. u. allgem. Ch.*, 1932, 205, 1.
186. A. Smits, I. Z. Meyering. *Z. Phys. Ch.*, 1938, 41, 98.
187. M. E. Baud. *J. phys. théor.*, 1903, 4, 2, 571.
188. H. Villa. *J. Soc. Ch. Ind.*, 1950, 59.
189. W. Fischer. *Z. anorg. Ch.*, 1931, 200, 340.
190. A. Smits, J. Meyering, M. Kammermans. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1932, 35, 196.
191. W. Fischer, O. Rahlfs. *Z. anorg. Allgem. Ch.*, 1932, 205, 37.
192. T. W. Richards, A. W. Rowe, L. L. Burges. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1910, 32, 431, 1176.
193. W. Klemm, V. Tanke. *Z. anorg. Ch.*, 1931, 200, 364.
194. W. A. Roth, A. Büchner. *Z. Elektrochem.*, 1934, 40, 87.
195. P. Sabotier. *Bull. Soc.*, 1889, 1, 88.
196. M. E. Baud. *Ann. chim. phys.*, 8, 1, 8, 1904; *Compt. rend.*, 1901, 132, 553.
197. В. А. Плотников, С. И. Якубсон. *Зап. Инст. Хим. АН УССР*, 1937, 4, 3.
198. W. Fischer, R. Gever. *Z. anorg. Ch.*, 1932, 209, 28.
199. G. Cannari, A. Rossi. *Gazz. chim. ital.*, 1932, 62, 202.
200. F. E. Joung. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1944, 66, 777.
201. W. Biltz, G. Hohnst. *Z. anorg. Ch.*, 1922, 121, 1.
202. F. E. Joung. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1945, 67, 237.
203. H. Simonsen. *Z. Electrochem.*, 1951, 55, 327.
204. I. P. Coughlin. *J. Phys. Ch.*, 1958, 62, 419.
205. I. P. Coughlin. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1956, 78, 5479.
206. W. Klemm, H. Jacobi. *Z. anorg. Ch.*, 1932, 207, 186.
207. W. P. Witt, R. F. Borrow. *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 730.
208. I. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, № 4, 1950.
209. Н. С. Лашенко. *Металлург*, 1935, 11, 85.
210. C. J. O'Brien and K. K. Kelley. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1957, 79, 5616.
211. R. F. Porter. *J. Ch. Phys.*, 1960, 33, 951.

212. А. Ю. Баймаков. Труды Ленинградского политехнического института, № 188, 1957, Металлургиядат, 156.
213. С. А. Семенович. Труды ВАМИ, 14, 1960, 113.
214. F. W. Clarke. Const. of Nature, 1, 1873—1888.
215. W. Biltz, O. Rahlfs. Z. anorg. Ch., 1927, 166, 374.
216. A. Ferrari. Scherillo Gazz. chim. ital., 1929, 59, 997.
217. P. P. Fedotieff, V. P. Iljinsky. Z. anorg. Ch., 1913, 80, 113.
218. H. A. Pushin, A. A. Baikoff. Z. anorg. Ch., 1913, 81, 347.
219. R. E. Porter, E. E. Zeller. J. Ch. Phys., 1960, 33, 858.
220. Olbrich. Dissertation, Breslau, 1928, 31.
221. И. И. Нарышкин. ЖФХ, 1939, 13, 528.
222. А. М. Евсеев, Г. В. Пожарская, Я. И. Герасимов, А. Н. Несмеянов. ЖНХ, 1959, 4, 2196.
223. O. Ruff, L. Le Boucher. Z. anorg. Ch., 1934, 219, 376.
224. O. Ruff. Z. angew. Ch., 1928, 41, 738.
225. L. Brewer. Natl. Nuclear. Sci. Ser. Div. IV, 19B, 193.
226. E. King. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 2056.
227. I. W. Mellor. A. Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Ch., V, 1924, 301.
228. Gmelin. Handbuch der Anorg. Ch., 8, 1924.
229. C. H. Schomate. Ind. Eng. Ch., 1944, 36, 910.
230. L. Wöhler. Plüddemann, Wöller. Ber., 1908, 41, 703—717.
231. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
232. Warren. Ch. News, 1894, 70, 102.
233. E. Newbery. Pring. Proc. Roy. Soc., 1916, A92, 285.
234. W. Krings, H. Kempkens. Z. anorg. Ch., 1920, 183, 235.
235. M. Fraenkel. Z. Elch., 1913, 19, 362.
236. G. D. Treadwell, L. Terebesi. Helv. Ch. Acta, 1933, XVI, 923.
237. K. K. Kelley. Contributions to the Data on theoretical Metallurgy U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 371.
238. Houdard. Compt. rend., 1907, 144, 802.
239. J. Milbauer, J. Tuček. Ch. Ztg., 1926, 50, 325.
240. M. Z. Boswoll, R. R. Mc. Langhbin. Canadian J. Res., 1924, I, 401.
241. M. E. Baud. Compt. rend., 1905, 140, 1688.
242. P. Weisz. Erzmetall, 1950, 3, 241.
243. Moissan. Ann. Ch. phys., 1891, 6, 24, 266.
244. В. В. Спицын и О. И. Гвоздева. Хлорирование окислов и природных соединений. Институт прикладной минералогии, 1931.
245. Chauvenet Compt. rend., 1911, 152, 87.

## К ГЛАВЕ II

1. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиядат, 1952, 12.
2. A. Taylor. X-Ray Metallography, 1961.
3. Landolt-Börnstein. 6 Auflage, 1955, I, 4.
4. T. I. Poppema, F. M. Jaeger Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 1935, 38, 822.
5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Lewine, I. Iaffe. Selected Values of chemical thermodynamic properties, 1952.
6. J. A. Bottema, Gaeger F. M. Proc. Koninkl. Nedeland Akad. Wetenschap, 1932, 35, 916.
7. E. Cohen, J. C. van der Bosch. Там же, 17, 645, 1914.
8. Pebal. Ann. Physik, 1887, 31, 925.
9. D. R. Stull and G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the Elements, 1956.

10. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
11. Э. В. Бридке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
12. O. Kubaschewski, E. Evans. Thermochemistry in Metallurgy, 1958.
13. K. K. Kelley. Bureau of Mines Bulletin, 1936, 393.
14. K. K. Kelley. Bureau of Mines Bulletin, 1935, 383.
15. Barus. Phil. Mag., 1890, 51, 29, 141—57.
16. H. B. Greenwood. Proc. Roy. Soc. (London), 1909, A82, 396, 408.
17. W. Leitgeb. Z. anorg. allgem. Ch., 1931, 202, 305—24.
18. O. Ruff, B. Bergdahl. Z. anorg. Ch., 1919, 106, 76—94.
19. K. Winkler. Diss. Munhen, 1917.
20. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961, 387.
21. H. Greenwood, J. Fellow. Proc. Roy. Soc., 1909, A82, 396; 1910, A83, 483.
22. Jellinek, Wannov. Z. f. Electrochem., 1935, 41, 346.
23. K. Niwa, M. Yosiyama. J. Ch. Soc. Japan, 1940, 61, 1055.
24. А. Н. Несмеянов, В. З. Иофа. ДАН СССР, 1954, 98, 993.
25. А. Н. Несмеянов, В. З. Иофа, А. А. Стрельникова, В. Г. Фирсов. ЖФХ, 1956, 30, 1950.
26. W. Mott. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1918, 34, 255.
27. Meyer. Biltz. Ber., 1889, 22, 275.
28. J. A. Van Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 105.
29. H. L. Johnston. Ind. Eng. Ch., 1927, 167, 345.
30. W. Oelsen, O. Oelsen, D. Thiel. Z. Metallkunde, 1955, 44, 555.
31. F. E. Wittig. Z. Electrochem., 1950, 54, 288.
32. Kelley, K. K. U. S. Bur. Min. Bull., 1950, 477.
33. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
34. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, 89, 158.
35. C. T. Anderson. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 7, 2716.
36. F. Simon, F. Ruhemann. Z. Phys. Ch., 1927, 129, 335.
37. R. Günther. Ann. Phys., 1920, 4, 63, 476.
38. R. Ewald. Ann. Phys., 1914, 4, 44, 1213.
39. Lorenz. Wied. Ann., 1881, 13, 422.
40. G. Gaede. Phys. Z., 1902, 4, 105.
41. G. N. Lewis. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 1184.
42. S. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1926, 15, 597.
43. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81.
44. U. Behn. Ann. Phys., 1900, 3, 5, 547.
45. H. Schimpff. Z. Phys. Ch., 1910, 71, 257.
46. T. Richards, F. Jackson. Z. Phys. Ch., 1910, 70, 414.
47. Laborde. J. Phys., 1896, 3, 5, 547.
48. John Vier. Nat. Gez. Zürich., 1908, 53, 186.
49. Bède. Mem. Cour. Sav. Acad., 1856, 27, 1.
50. Bunsen. Pogg. Ann., 1870, 141, 1.
51. Kopp, Lieb. Ann. Spb., 1865, 3, 289.
52. Regnault. Ann. Ch. Phys., 1840, 2, 3, 289.
53. Naccari. Atti. Acad. Torino, 1887, 88, 23, 107.
54. Linna. Soc. Fenn. Comm., 1922, 2, 10, 13.
55. A. Watanabe. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1933, 22, 303.
56. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1934, 371.
57. J. H. Averbey, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc. (London), 1926, 38, 378.
58. F. Wüst, A. Meuthen, R. Durrer. Forsch. Arb. Ver. deut. Ing., 1918, 204.

59. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, 1923, 1; 313—331, 334—365, 525—586.
60. F. M. Jaeger and J. A. Bottema. Rec. trav. chim., 1933, 52, 89.
61. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1960, 584.
62. J. A. Bottema, F. M. Jaeger. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1932, 35, 916.
63. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, 1950, 658.
64. F. M. Jaeger, T. I. Poppema. Rec. trav. chim., 1936, 55, 492.
65. H. G. Kolsky, R. M. Gilmer and P. W. Gilles. Los Alamos Scientific Laboratory, 1957, La—2110, 138.
66. Richards. Chem. News, 1827, 75, 278.
67. H. C. Лашенко. ЖРФХО, 1914, 46, 311.
68. J. Tate. Dissert., 1914, 42.
69. H. L. Johnston. Eng. Ch., 1917, 9, 873.
70. F. S. Mortimer. J. Amer. Ch. Soc., 1920, 44, 1431.
71. K. K. Kelley, K. G. King. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
72. E. Kordes. Z. anorg. Ch., 1927, 106, 67.
73. B. Bruzs. J. Phys., 1927, 31, 681.
74. W. Desorbo. The Low Temperature Specific Heat of Antimony, Acta Met., 1953, 1, 503.
75. Faraday. Phil. Trans., 1834, 124, 77.
76. Unger. Arch. Pharm., 1871, 2, 147, 199.
77. P. Bosek. J. Ch. Soc., 1895, 67, 516.
78. B. Brauner. J. Ch. Soc., 1895, 67, 540.
79. F. Kurchhof. Z. anorg. Ch., 1920, 112, 67; 114, 266.
80. Z. M. Currie. J. phys. Chem., 1926, 30, 205.
81. Wilm. Z. anal. Ch., 1891, 30, 444.
82. Heffter. Pogg. Ann., 1852, 86, 421.
83. Pagenstecher. Trommsdorff's Journ., 1819, 3, 391.
84. Neumann. Pogg. Ann., 1831, 23, 1.
85. Karsten. Schw. J., 1832, 65, 395.
86. Von Fuchs. Pogg. Ann., 1943, 31, 578.
87. Rose. Pogg. Ann., 1853, 89, 123.
88. Schröder. Ber., 1874, 7, 898.
89. Cooke. Ch. News, 1880, 44, 221.
90. Ditte. Compt. Rend., 1886, 102, 204.
91. Clarke. Table Spec. Grav., 1888, 102, 204.
92. M. Chretien, R. J. Guinchant. Compt. rend., 1904—1910, 142, 708.
93. Zani. Bull. Acad. Belg., 1909, 1169.
94. A. Merz. Über das Verhalten, 1905.
95. C. Zenghelis. Z. phys. Ch., 1904, 50, 219.
96. J. Joly. Phil. Mag., 1914, 6, 27, 1.
97. Guszak. Proc. Roy. Ir. Ac., 1897, 3, 4, 899.
98. E. Friedrich. Met., 1909, 6, 173.
99. F. M. Jaeger, H. S. Klooster. Z. anorg. Ch., 1912, 78, 245.
100. E. Quercigh. Rend. Linc., 1912, 5, 21.
101. H. Pelabon. Compt. rend., 1913, 156, 705.
102. Bôrgström. Oversigt, Finska, 1915, 57, 24.
103. Takahashi. Mem. Soli. Sci. Kyoto, 1919, 4, 47.
104. K. Конно. Mem. Coll. Sci. Kyoto, 1919, 4, 51.
105. Э. В. Брицке, М. В. Зайцев. Минеральное сырье, 1930, V, 828.
106. Б. К. Веселовский. ЖПХ, 1942, 15, 422.
107. H. Pelabon. Compt. rend., 1903, 137, 920.
108. E. Quercigh. Atti Akad. Linc., 5, 21, 1912.
109. Э. В. Брицке, М. В. Зайцев. Минеральное сырье, 1930, V, 816.

110. H. Lehmann. Met. Erz., 1936, 33, 354; H. Paweck, R. Krause. Met. Erz., 1937, 34, 391.
111. M. Chretien, R. J. Guinchant. Compt. rend., 1906, 142, 708.
112. V. Regnault. Ann. Chim. phys., 1836, 2, 62, 383.
113. V. Regnault. Poggendorff's Ann., 1841, 53, 60, 243.
114. V. Regnault. Poggendorff's Ann., 1844, 62, 50.
115. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 12, 59.
116. Neumann. Цит. по Корп. Lieb. Ann. Supplement, 1864/65, 3, 292.
117. De la Rive, Marcet. Bull. Univ., Genève, 1840, 28, 36; Pogg. Ann., 1841, 52, 141.
118. R. Berthelot. Ann. Ch. phys., 1887, 10, 136; Compt. rend., 1904, 139, 97.
119. M. Chretien, R. J. Guinchant. Compt. rend., 1904, 139, 51, 288.
120. А. Н. Крестовников, М. С. Вендрих, Е. И. Фейгина. Сб. научных трудов Московского института цветных металлов и золота, № 26, 1957, 254.
121. R. Berthelot. Ann. Ch. phys., 1887, 10, 123.
122. H. Pelabon. Ann. Ch. phys., 1902, 25, 365.
123. K. Jellinek, J. Zakowski. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 1.
124. R. Guinchant, M. Chretien. Compt. rend., 1884, 98, 303, 512.
125. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. ЖРФХО, 1930, 62, 10.
126. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
127. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, Julius Springer, 1923, 2, 1409, 1494—1571.
128. Jellinek, Zakowsky. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 1—53.
129. E. Britzke, A. Kapustinsky. Z. anorg. Ch., 1930, 194, 334.
130. Berzelius, Schweig. Journ., 1812, 6, 144; 1818, 22, 69.
131. A. Simon, E. Thaler. Z. anorg. Ch., 1927, 161, 113.
132. Carnelley, Waker. J. Ch. Soc., 1888, 53, 86.
133. U. Dehlinger. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 41.
134. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, 1950, 658.
135. Mohs. Grund Miner., 1824, 2, 169.
136. Boullay. Ann. Ch. phys., 1832, 2, 43, 266.
137. Karsten. Schw. J., 1832, 65, 391.
138. Breithaupt, Vallständ. Charakt. d. Miner., 1832.
139. Playfair, Joule. Men. chem. Soc., 1846, 3, 83.
140. Senarmont. Ann. Ch. phys., 1851, 3, 31, 504.
141. Terreil. Compt. rend., 1866, 62, 302.
142. Rammelsberg. Handb. Krist. phys. Ch., 1881.
143. Lovisati. Atti. Acad. Linc., 1900, 5, 9, 336.
144. H. Spenser. Min. Mag., 1907, 14, 308.
145. A. Simon. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 38.
146. W. B. Hincke. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 10, 3869.
147. G. Tamman, H. Kalsing. Z. anorg. Ch., 1925, 149, 78.
148. W. B. Hincke. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 10, 3876.
149. Mett. Trans. Amer. El. Soc., 1918, 34, 255.
150. Baxter, Hickey, Holmes. J. Amer. Ch. Soc., 1907, 29, 127—196.
151. Banbigny. Comp. rend., 1897, 124, 499.
152. W. Biltz. Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1908, 293.
153. Guntz. Ann. Ch. phys., 1884, 6, 3, 5.
154. C. G. Meier. U. S. Bur. Min. Bull. Berkley, Calif., 1907.
155. E. J. Roberts, F. Fenwick. J. Amer. Ch. Soc., 1928, 50, 2125.
156. R. Winkler. Atomgew. d. Antimons, 1917.
157. Neumann. Pogg. Ann., 1865, 126, 123.
158. Regnault. Ann. Ch. phys., 1841, 3, 1, 129.
159. C. T. Anderson. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 7, 2717.

160. Thomsem. Therm. Unters., 1882, 2, 329.
161. Ditte, Metzner. Nachr. Gött. Ges., 1892, 115, 936.
162. W. Biltz. Nachr. Gött. Ges., 1908, 298.
163. W. Mixter. Amer. Journ. Sci., 1909, 4, 28, 103.
164. A. Simon, E. Thaler. Z. anorg. Ch., 1927, 162, 153.
165. Guntz. Compt. rend., 1884, 98, 303, 572.
166. Dulong. Compt. rend., 1838, 7, 871.
167. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III, 1934.
168. A. Watanabe. Sci. Papers. Inst. Phy. Chem. Res., 1929, 8, 973.
- 111; Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1922, 22, 407.
169. R. Schuhmann. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 52.
170. Karsten, Schw. J., 1832, 65, 394.
171. Dufrénoy. Traits de mineral, 1845, 2, 655.
172. Playfair. J. J. Chem. Soc., 1845, 2, 401.
173. U. Dehlinger, R. Glocker. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 45.
174. W. Biltz. Z. phys. Ch., 1896, 19, 385.
175. Dexter. Pogg. Ann., 1857, 160, 564.
176. A. Simon. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 31.
177. W. G. Mixter. J. Amer. Sci., 1925, 4, 28, 103.
178. S. Simon, E. Thaler. Z. anorg. Ch., 1927, 161, 113.
179. W. Biltz, K. Jeep. Z. anorg. Ch., 1927, 162, 32.
180. W. Biltz, A. Sapper. Z. anorg. Ch., 1931, 203, 277.
181. E. Cohen, T. Strengers. Z. phys. Ch., 1905, 52, 164.
182. Cooke. Proc. Amer. Acad., 1878, 13, 1, 72.
183. Kopp. Lieb. Ann., 1855, 95, 348.
184. F. M. Jaeger. Z. anorg. Ch., 1917, 101, 1.
185. Z. Klemensiewicz. Bull. Acad. Crac., 1908, 485.
186. S. Sugden. J. Chem. Soc., 1927, 1193.
187. Bernardis, Capitaine, Cooke. J. Pharm. Ch., 1839, 3, 25.
188. Thorpe. Chem. Zbl., 1910, 11, 1024.
189. Tolloczko. Z. phys. Ch., 1899, 30, 707.
190. A. H. Aten. Z. phys. Ch., 1910, 68, 39.
191. E. K. Rideal. Phil. Mag., 6, 1921, 46, 156.
192. J. Kendall, E. D. Crittenden, H. K. Miller. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 983.
193. R. Lorenz, W. Herz. Z. anorg. Ch., 1925, 147, 135.
194. J. Kendall, E. D. Crittenden, H. K. Miller. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 5, 963.
195. C. G. Maier. Bureau of Mines, Techn. Papen, 1925, 360.
196. J. V. Braune, E. Tiede. Z. anorg. Ch., 1926, 152, 139.
197. Anschütz, Evans. Ber. 1886, 19.
198. M. Cooke. Amer. Journ. Sci., 1880, 3, 19, 469.
199. Carnelly, Williams. J. Ch. Soc., 1878, 33, 281.
200. Rotinyanz, Suchodsky. Z. phys. Ch., 1914, 87, 635.
201. Capitaine. J. Pharm. Ch., 1839, 3, 25, 516.
202. Walden. Z. anorg. Ch., 1900, 25, 220.
203. G. Baume, M. Robert. Compt. rend., 1919, 168, 1199—1201.
204. Anschütz, Evans. Ber., 1886, 19, 1994—1995.
205. Anschütz, Reiter. Die Destillation unter vermindertem Druck in Laboratorium, 2-te Aufl., Bohn, Cohen, 1895.
206. Braune, E. Tiede. Z. anorg. allgem. Ch., 1926, 152, 39—51.
207. Dow Chemical Co., фирменные данные.
208. Tolloczko. Z. phys. Ch., 1899, 30, 705.
209. Tolloczko, Meyer. Kosmos, 1910, 35, 641.
210. W. Herz. Z. anorg. Ch., 1928, 170, 237.
211. Rideal. Phil. Mag., 1921, 6, 42, 151.

212. Meier. Vap. press. of the C. m. chlor., 1925.
213. J. Braune, E. Tiede. Z. anorg. Ch., 1926, 152, 39.
214. Thomsen. Ber., 1883, 16, 39.
215. Guntz. Ann. Ch. phys., 1884, 6, 3, 53.
216. Andrews. Phil. Mag., 1848, 3, 32, 426.
217. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, 1953, 61.
218. Haagen. Pogg. Ann., 1867, 131, 122.
219. O. Ruff. Plate, Ber., 1904, 37, 679.
220. Moles. Z. phys. Ch., 1915, 90, 87.
221. Sugden. J. Ch. Soc., 1907, 91, 1173.
222. Anschütz, Evans. Lieb. Ann., 1889, 253, 101.
223. E. Moles. Anales. coc. espan. fis. quim., 1914, 12, 214.
224. Thomsen. Ber., 1883, 14, 40.
225. H. Beckmann. Z. anorg. Ch., 1907, 55, 174.
226. Nothermb. Bull. acad. Belg., 1900, 551.
227. Liebich. Handwörterbuch r. rein. angew. Ch., 1837, 1, 414.
228. W. N. Ipatiew. Ber., 1926, 59, 1412.
229. R. Schuhmann. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 59.
230. E. Jellinek, G. V. Podjasky. Z. anorg. Ch., 1928, 173, 168.
231. Schneider. Pogg. Ann., 1856, 98, 296.
232. E. Britzke, A. Kapustinsky. Z. anorg. Ch., 1930, 194, 323.
233. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
234. Rose. Pogg. Ann., 1837, 42, 517.
235. Ruff, Fischer. Ber., 1904, 36, 4513.
236. H. Petabon. Ann. Ch. phys., 1909, 8, 17, 526.

### К ГЛАВЕ III

1. Gmelin's Handbuch der anorganischen Ch. 8. Auflage, System—Nummer 27 Magnesium Teila. Lieferung 2. 1937.
2. A. W. Hull. Phys. Rev., 1917, 2, 10, 685—687; Pr. Nat. Acad. Washington, 1917, 3, 471—472.
3. The National Physical Laboratory (Physical Constants of pure Metals, London, 1936, 12).
4. A. Jevins, M. Straumanis u. K. Karlsons. Z. physik. Ch., 1938, 40, 347—356.
5. L. Lorenz. Danske Selsk. Skr., 1881/1886, 6, 2, 54; Wied. Ann., 1881, 13, 443.
6. W. G. Davies, E. S. Keeping. Phil. Mag., 1929, 7, 7, 149.
7. E. A. Owen, L. Pickup, J. O. Roberts. Z. Kryst., 1935, 91, 74.
8. Bur. of Stand. laif American Magnesium Corporation (Magnesium Handbook, Niagara Falls, 1923, 18); Bur. of Stand. Circular Bur. Stand., 346, 1927, 288.
9. E. R. Jette, F. Foots. J. Ch. Phys., 1935, 3, 605, 616.
10. M. Straumanis. Z. für Physice, 1949, 126, 49—64.
11. H. Endo. Bl. Ch. Soc., Japan, 1927, 2, 133.
12. J. D. Edwards, C. S. Taylor. Trans. Amer. Inst., Min. Met. Eng., 1923, 69, 1074; Min. Met., 1923, 4, 209.
13. K. Arndt, G. Ploetz. Z. phys. Ch., 1927, 130, 184.
14. P. Pascal, M. Gaidon, R. de Fleury, Publ. scient. techn. Ministère de l'Air, 1935, 75, 33.
15. C. S. Taylor, J. D. Edwards. Trans. Amer. Soc. Steel. Treating, 1930, 17, 131.
16. K. Arndt, G. Ploetz. Z. phys. Ch., 1927, 130, 186.
17. F. Sanerwals. Z. Metallk., 1922, 14, 461.
18. X. Engelhardt. Handbuch der techn., Electrochemie, 1934, 3, 178.

19. J. D. Edwards, C. S. Taylor. Stahl und Eisen, 1923, 30, 980.
20. H. Grothe, C. Mangelsdorff. Z. Metallkunde, 1937, 29, 352—353.
21. Handbook of Chemistry and Physics, 35 ed. Под ред.: H. D. Hodgman, R. C. Weast, C. W. Wallace. Published by Chemical Rubber Publishing Co., 1953—1954.
22. H. Ebert. Z. Phys., 1928, 47, 719.
23. P. Hidnert, W. T. Sweeney. Bur. Stand. J. Res., 1928, 1, 773.
24. E. Grüneisen. Ann. Phys., 1910, 4, 33, 60.
25. F. Bolenrath. Z. Metallk., 1934, 26, 62.
26. Bureau of Standards. Magnesium Corporation (Magnesium Handbook, Niagara Falls, 1923, 29).
27. J. B. Austin. Physics, 1932, 3, 254.
28. P. W. Bridgman. Pr. Amer. Acad., 1922—1923, 58, 209, 219.
29. P. W. Bridgman. Pr. Amer. Acad., 1930—1931, 66, 262.
30. P. W. Bridgman. Pr. Nat. Acad. Washington, 1922, 8, 362.
31. H. Ebert. Phys. Z., 1935, 36, 392.
32. T. W. Richards. J. Amer. Soc., 1915, 37, 1652.
33. Z. A. Epstein. Z. Phys., 1930, 62, 409.
34. H. Endo. Bl. Ch. Soc., Japan, 1927, 2, 132.
35. K. Hondo, H. Masumoto. Sci. Rep. Tohoku, 1931, 1, 20, 346.
36. C. T. Heycock, Neville. J. Ch. Soc., 1895, 67, 160.
37. N. Kurnakow, Stepanow. Z. anorg. Ch., 1905, 46, 177.
38. J. Vogel. Z. anorg. Ch., 1909, 63, 169.
39. W. Guertler, M. Pirani. Z. Metallk., 1919, 11, 1.
40. International Critical Tables, 1926, 1, 104.
41. W. R. D. Jones. J. Inst. Met., 1931, 46, 401, 422.
42. G. Grube, L. Mohr, R. Bornhak. Z. Elektrochem., 1934, 110, 147.
43. G. Grube, R. Bornhak, Z. Elektrochem., 40, 1934, 141.
44. J. L. Haughton, R. J. M. Payke. J. Inst. Met., 1934, 54, 279.
45. J. P. Wetherill. Metals, Alloys, 1935, 6, 153.
46. J. D. Hanawalt, L. K. Frevel. Z. Krist., 1937, 98, 84—88.
47. W. Leitgeb. Z. anorg. Ch., 1931, 202, 305, 312.
48. H. G. Greenwood. Pr. Roy. Soc., 1909, 82A, 408; Ch. N., 1909, 100, 49; 1911, 104, 33; Z. Elektroch., 1912, 18, 323.
49. A. Ditte. Compt. rend., 1871, 73, 111.
50. H. Hartmann, R. Schneider. Z. anorg. Ch., 1929, 180, 279.
51. O. Ruff, H. Hartmann. Z. anorg. Ch., 1929, 133, 29.
52. H. Hartmann, R. Schneider. Z. anorg. Ch., 1929, 180, 282.
53. F. F. Coleman, A. Egerton. Phil. Trans., 1934/35, A234, 187, 198—202.
54. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 383.
55. R. Schneider, U. Eseh. Z. Elektroch., 1939, 45, 888.
56. Wartenberg. Z. anorg. Ch., 1908, 56, 320.
57. International Critical Tables (ICT), 1, 1926, 102, 104.
58. G. V. Raynor, W. Hime-Rofher. J. Inst. Metals, 1939, 65, 477.
59. W. D. Treadwell, J. Hartnagel. Helv. Ch. Acta, 1934, 17, 1375.
60. A. Eucken. Metallwirtschaft, 1936, 15, 64.
61. W. D. Treadwell, A. Ammann. Th. Zürcher. Halv. Ch. Acta, 1936, 19, 1256—1258.
62. J. F. Smith, R. L. Swgthe. Acta Metal. IV, 1959, 7, 4, 261.
63. О. Кубашевский и Э. Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1964.
64. Landolt-Börnstein's. Phys. Chem. Tabellen 2, 1960.
65. A. Eucken. Частное сообщение, 1941.
66. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1962.
67. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 393, 1936.

68. O. Ruff, H. Hartmann. Z. anorg. allgem. Ch., 1924, 133, 29—45.
69. L. Brewer. Report for the Manhattan Project, MDDC—438, 1946.
70. J. Herenguel. Publ. scient. techn. Ministère, de l'Air, 1936, 93, 6.
71. R. W. Millar. Ind. eng. Ch., 1925, 17, 35.
72. H. E. Bannen. Ch. Met. Enf., 1929, 36, 346.
73. J. Dewar. Pr. Roy. Soc., 1914, 89A, 168, 161.
74. R. Ewald. Ann. Phys., 1914, 44, 4, 1218, 1227.
75. U. Behv. Ann. Phys., 1900, 1, 4, 260.
76. H. Schimpf. Z. phys., Ch., 1910, 71, 270.
77. E. Grüneisen. Ann. phys., 1910, 4, 33, 65.
78. P. Nordmayer. Verh. phys. Ges., 1908, 2, 10, 203.
79. T. W. Richards, F. G. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 443—447, 414.
80. P. Nordmayer, A. L. Bernoulli. Verh. phys. Ges., 1907, 2, 9, 176.
81. N. A. Lange. Handbook of Chemistry, 1944.
82. R. J. Brunner. Dissert., Zürich, 1906, 37, 38.
83. T. J. Poppema, F. M. Jaeger. Pr. Acad. Amsterdam, 1935, 38, 514—16.
84. F. M. Jaeger, T. J. Poppema. Rec. Trav. Chim., 1936, 55, 498, 496.
85. W. Voigt. Wied. Ann., 1893, 49, 714.
86. A. Magnus. Ann. Phys., 1910, 4, 31, 597.
87. A. Magnus. Habilitationsschrift Tübingen, 1910, 16.
88. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81, 90.
89. Stücker, Sitz—Ber. Akad. Wien, 1905, 114, 2a, 657.
90. E. Zalesinski, R. Zulinski. Bl. Akad. Polon, A, 1928, 479, 480, 495—505.
91. V. Regnault. Ann. Ch. Phys., 1861, 3, 63, 11.
92. E. D. Eastman, A. M. Williams, T. F. Young. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 1178.
93. J. H. Awbrey, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc. Lond., 1926, 38, 378, 395.
94. I. D. Roos. Z. anorg. Ch., 1916, 94, 345.
95. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1950, 477.
96. W. Nernst, Schwes. Sitz. Ber. Akad., Wien, 1914, 355.
97. G. W. Eastman, W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 1918, 40, 489.
98. R. J. Brunner. Die Abh. der spez. Wärm. das fest. Ca und Mg von der Temp., 1906.
99. I. Fischer. Z. anorg. Ch., 1934, 219, 1, 367; Helv. ch. Acta, 1935, 18, 1028.
100. H. Seekamp. Z. anorg. Ch., 1931, 195, 358.
101. K. Hondo, M. Tokunaga. Sci. Rept. Tohoku, 1934/35, 1, 23, 827.
102. W. I. Sada, K. F. Sterrat, R. S. Craig, W. E. Wallace. J. Am. Ch. Soc., 1957, 79, 3637—3641.
103. D. R. Stull, R. A. McDonald. J. Am. Ch. Soc., 1955, 77, 5293.
104. E. Baur, K. Brunner. Helv. ch. Acta, 1934, 17, 958.
105. I. Estermann, S. A. Friedberg, I. E. Goldman. Phys. Rev., 1952, 87, 582—8.
106. K. Clusius, J. V. Vaughan. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 4886, 4691, 695, 4697, 4686.
107. I. N. Lewis. J. Amer. Ch. Soc., 1907, 29, 1168, Z. anorg. Ch., 1907, 55, 203.
108. P. L. Smith. Phil. Mag., 1955, 46, 744—50.
109. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 371, 1934.
110. K. K. Kelley. Ibid. Bull. 476, 1949.

111. R. S. Craig, C. A. Krier, L. W. Coffey, E. A. Bates, W. E. Wallace. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1954, 76, 238.
112. C. Schwarz. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1933/34, 7, 286.
113. W. D. Treadwell, J. Hartnagel. *Helv. Ch. Acta*, 1936, 19, 1375—6.
114. K. Hondo, M. Tokunaga. *Sci. Rept. Imp. Univ. Tohoku*, 1935, 23, 816.
115. G. D. Treadwell, A. Ammann. *Th. Zürcher, Helv. Ch. Acta*, 1936, 19, 59.
116. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1960, 584.
117. K. Reinhartz, *Dipl. Arbeit., Techn. Hochschule, Stuttgart*, 1945.
118. O. Kubaschewski, E. Evans. *Metallurgical Thermochemistry*, London, N—Y, 1958.
119. F. D. Rossini and all. *Selected values of chemical thermodynamic properties (Circular of the National Bureau of Standards 500)*, Washington, 1952.
120. J. Tate. *Dissert.*, Berlin, 1914, 38.
121. E. Baur, R. Brunner. *Helv. chim. Acta*, 1934, 17, 963.
122. F. F. Coleman, V. A. Egerton. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1935, A234, 177.
123. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамо́вский, А. Г. Ченцова, В. И. Анваер. *Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР*, 1949.
124. K. Miething. *Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper*, Abhandl. deutsch. Bunsen—Lesellsch № 9, Halle, 1920.
125. D. R. Stull, G. C. Sinke. *Thermodynamic Properties of Elements*, USA, 1956.
126. K. Sano. *Science Repts. Tohoku Univ. Inst. Ser.*, 1937, 25, 745—754.
127. O. Kubaschewski. *Z. Metallkunde*, 1959, 41, 445.
128. J. Beckenkamp. *Z. Kryst.*, 1908, 44, 239.
129. J. Geisslen. *Z. Electroch.*, 1928, 34, 86.
130. E. Schiebold. *Z. Kryst.*, 1921, 56, 430.
131. M. Ponte. *Ann. Physique*, 1930, 13, 10, 540.
132. R. W. G. Wyckoff. *Z. Kryst.*, 1925, 62, 529; *Amer. J. Sci.*, 1925, 10, 5, 907.
133. E. Broch, V. M. Goldschmidt. *Skr. Akad. Oslo*, 1926, 8, 146.
134. E. Broch. *Z. phys. Ch.*, 1927, 127, 447.
135. G. Natta, L. Passerini. *Gazz.*, 59, 1926, 131.
136. W. Büssem, F. Köberich. *Z. Phys. Ch.*, 1932, 17, 321.
137. W. Büssem, M. Bluth, G. Grochtmann. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, 1935, 16, 387.
138. M. Ponte. *Ann. Physique*, 1930, 13, 10, 439.
139. J. A. Darbyshire, E. R. Cooper. *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 1044.
140. Н. А. Шишаков, Л. И. Татаринова. *ДАН СССР*, 1934, II, 164.
141. W. Gerlach, O. Pauli. *Z. Phys.*, 1922, 9, 191.
142. W. Biltz. *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig, 1934, 50.
143. M. Ponte. *Compt. rend.*, 1929, 188, 909.
144. E. B. Colegrove, H. M. Richardson, I. K. Kigby. *Discussions Faraday Soc.*, 5, 1949, 352—357.
145. R. Thilenius, H. Holzmann. *Z. anorg. Ch.*, 1930, 189, 382.
146. G. W. Eastmann. *Thesis. Mass. Inst. of Technology*, 1904.
147. S. S. Sharma. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1950, 32A, 268—274.
148. S. Heinde, B. Moore, W. L. Patrick. *Ind. Ch.*, 1935, 11, 319.
149. P. W. Bridgman. *Pr. Amer. Acad.*, 1931/1932, 67, 353.

150. C. W. Canolt. *Z. anorg. Ch.*, 1914, 85, 10, 12, 18; *Bl. Bur. Stand.*, 1914, 10, 305; *J. Franklin Inst.*, 1913, 176, 588.
151. O. Ruff, G. Lauschk. *Z. anorg. Ch.*, 1916, 97, 83.
152. M. A. Durand. *Phys. Rev.*, 1936, 50, 2, 454.
153. J. H. Chesters. *Trans. Ceramic Soc., London*, 1929/1930, 29, 169.
154. O. Ruff, P. Schmidt. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 117, 190.
155. G. Drummond, R. F. Barrow. *Trans. Faraday Soc.*, 1953, 49, 599—601.
156. ICT, 5, 99; W. F. Giouque, R. C. Archibald. *J. Am. Soc.*, 1937, 59, 563.
157. G. S. Parks, K. K. Kelley. *J. phys. Ch.*, 1926, 30, 47—50.
158. Wm. H. Lieu, N. E. Phillips. *J. Ch. Phys.*, 1958, 29, 1415—1416.
159. F. Günther. *Ann. Phys.*, 1916, IV, 51, 828.
160. A. S. Russel. *Phys. Z.*, 1921, 4, 65, 393.
161. Tadokoro. *Sci. Rep. Tohoku*, 1921, 10, 339.
162. *Intern. Crit. Tabl. (ICT)*, 1929, V, 99.
163. H. v. Wartenberg, G. Witzel. *Z. Elch.*, 1919, 25, 209.
164. A. S. Russel. *Phys. Z.*, 1912, 13, 60.
165. A. Magnus. *Phys. Z.*, 1913, 14, 9.
166. G. B. Wilkes. *J. Amer. Ceramic Soc.*, 1932, 15, 76.
167. Н. С. Ляшенко. *Металлург*, 1935, 10, 11, 92.
168. А. Е. Аушбыхович. *Легкие металлы*, 1936, 5, 7, 54.
169. J. Chipman, M. G. Fontana. *J. Amer. Soc.*, 1935, 57, 50.
170. А. И. Розловский, Ю. К. Шамо́в. *ДАН СССР*, 1953, 89, 1065—1066.
171. W. F. Gianque and R. C. Archibald. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1937, 59, 561—569.
172. J. Thomsen. *J. prakt. Ch.*, 1877, 2, 16, 97.
173. R. Berthelot. *Compt. rend.*, 1886, 103, 844, 967.
174. Rogers. *Amer. J. Sci.*, 1892, 43, 3, 301, 314.
175. Muthmann, Weis. *Ann.*, 1904, 331, 1—46.
176. H. v. Wartenberg. *Z. Elektrochem.*, 15, 866—872, 1909.
177. Moose, Parr. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1924, 46, 2656—2661.
178. F. Fricke, G. Hüttig. *Hydroxyd und Oxyhydrate*, Leipzig, 1937.
179. R. Fricke, G. Hüttig. *Hydroxyd und Oxyhydrate*, Leipzig, 1937, 65, 1625.
180. K. Das. *Gupta. Phys. Rev.*, 1950, 80, 281—282.
181. Ch. E. Holley, E. J. Huber. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 5577—5579.
182. J. P. Coughlin. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 542, 1954.
183. M. de Kay Thompson. *The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty Two Metals*, 1942, № 4.
184. Kokichi, Sano. *Science Repts. Tohoku Imp. Univ. Inst. Ser.*, 1937, 25, 745—754.
185. R. Fichte. *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride*, Berlin, 1953.
186. А. Ф. Капустинский, Г. А. Коршунов. *ЖФХ*, 1939, 13, 276—277.
187. H. v. Wartenberg. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1942, 249, 110—112.
188. H. v. Wartenberg. *Z. anorg. Ch.*, 1943, 252, 136—143.
189. B. F. Naylor. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1945, 67, 150—152.
190. L. Cambi, G. Devoto. *Giorn. Chim. ind. Appl.*, 1906, 8, 306.
191. D. W. Mitchell. *Ind. Eng. Ch.*, 1949, 41, 2027—2031.
192. J. C. Southard. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1941, 63, 3142—3146.
193. K. G. Günther. *Glastechn. Ber.*, 1958, 31, 3—15.
194. O. J. Güntert, A. Faessler. *Z. Krist.*, 1956, 107, 357—361.
195. K. G. Günther. *Glastechn. Ber.*, 1958, 31, 9—15.

196. П. И. Рентреприз, С. Т. Солдатов. *Acta Cryst.*, 1958, 11, 686—688.
197. W. Curlock, L. M. Pidgeon. *Trans. AIME*, 1958, 212, 671—676.
198. A. G. Ostroff, R. T. Sanderson. *J. Ivory. Nuclear. Ch.*, 1958, 9, 45—50.
199. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*. вып. III. ОНТИ, 1934.
200. О. Н. Бреусов. *Журнал структурной химии*, 1961, 2, 173.
201. S. S. Todd. *J. Am. Ch. Soc.*, 1949, 71, 4115—4116.
202. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, т. I, II. Изд. АН СССР, 1962.
203. K. K. Kelley, J. E. Moore. *J. Am. Ch. Soc.*, 1943, 65, 1264.
204. А. Ф. Воробьев, С. М. Скурбагов. *ЖНХ*, 1960, 5, 1398.
205. K. Sano. *J. Chem. Soc. Japan*, 1936, 57, 1019.
206. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1941, 434.
207. F. A. Vetter, O. Kubaschewski. *Z. Electroch.*, 1953, 57, 243.
208. O. Ruff, L. Le Bouche. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1934, 219, 380.
209. R. Lorenz, H. Velde. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1929, 183, 81.
210. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1937, 406.
211. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1937, 407.
212. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1934, 218, 379.
213. A. S. Ginsberg. *Z. anorg. Ch.*, 1913, 81, 270.
214. K. K. Kelley, J. S. Anderson. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1935, 384.
215. А. Н. Крестовников и Г. А. Каретников. *Легкие металлы*, 1934, 4, 29—31.
216. Satō Shun-Ichi. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.*, 1938, 34, 399—405.
217. Regnault. *Roy. Ann.*, 1844, 62, 50.
218. A. Mitchell. *J. Ch. Soc.*, 1923, 123, 1055.
219. S. Holgersson. *Z. anorg. Ch.*, 1923, 126, 179, 182.
220. S. Holgersson. *Lunds Univ. Arsskr.*, 1927, 23, № 9, 17.
221. W. L. Bragg. *Phil. Mag.*, 1920, 40, 6, 181.
222. V. M. Goldschmidt. *Ber.*, 1927, 60, 1289.
223. O. Stelling. *Z. Phys.*, 1928, 50, 526.
224. J. E. Mayer. *M. McC. Halbie. Z. Phys.*, 1932, 75, 750.
225. E. Broch. *Z. phys. Ch.*, 1927, 127, 448.
226. M. Haase. *Z. Kryst.*, 1927, 65, 569.
227. E. Tiede, A. Schleede. *Ber.*, 1920, 53, 1721.
228. В. А. Киреев. *ЖОХ*, 1946, 16, 1569.
229. P. Sabotier. *Compt. rend.*, 1880, 90, 819.
230. P. Sabotier. *Ann. Ch. Phys.*, 1881, 5, 22, 87.
231. F. Hammel. *Compt. rend.*, 1936, 202, 57, 2147.
232. H. Le Chatelier. *Ann. Mines*, 1897, 11, 9, 209.
233. R. Nacken. *Nachr. Götting. Ges.*, 1907, 603.
234. V. Regnault. *Ann. Ch. Phys.*, 1841, 3, 1, 166.
235. C. Pope. *Pogg. Ann.*, 1863, 120, 367.
236. J. Thomsen. *J. pr. Ch.*, 1875, 2, 11.
237. J. Thomsen. *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig, 1883, 3, 243, 516.
238. J. Thomsen. *J. prakt. Ch.*, 1878, 2, 18.
239. J. Thomsen. *Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen*, Stuttgart, 1906, 254.
240. V. Konishi. *J. Soc. Ch. Ind. Japan Suppl.*, 1934, 37, 45.
241. M. Berthelot. *Thermochimie*, Paris, 1897, 2, 261, 730.
242. Graham. *Phil. Mag.*, 1843, 22, 329.

243. G. Marchal. *J. Chim. Phys.*, 1925, 22, 502, 337; *Compt. rend.* 1925, 181, 786.
244. L. A. Bhatt, H. E. Watson. *J. Indian Inst. Sci.*, 1928, A10, 128.
245. M. Bodenstein, W. Pohl. *Z. Elektroch.*, 1905, 11, 373.
246. F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes. *J. Iron Steel Inst.*, 1950, 171, 165—175.
247. L. Pauling. *Pr. nat. Acad. Washington*, 1929, 15, 712.
248. K. Glocker. *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, 2 Aufl. Berlin, 1936, 248.
249. P. P. Ewald, C. Hermann. *Proc. nat. Acad. Washington*, 1929, 15, 742.
250. G. Bruni, A. Ferrari. *Atti. Linc.*, 1925, 2, 6, 459, 460, 462.
251. G. Happart. *Mem. Soc. Sci. Leige*, 1902, 4, 3, № 10, 29.
252. A. Ferrari. *Atti Linc.* 1927, 2, 6, 58.
253. W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 115, 241.
254. Hüttig. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 115, 251.
255. В. П. Машовец, С. Ф. Лундин. *Сб. «Труды первой Всесоюзной конференции по неводным растворам»*, Киев, 1935, 197.
256. Г. А. Абрамов. *Металлург*, 1935, 10, № 8, 96.
257. W. Klemm. *Z. anorg. Ch.*, 1926, 152, 243.
258. W. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenheim. *Z. anorg. Ch.*, 1928, 176.
259. E. Jänecke. *Z. phys. Ch.*, 1912, 806.
260. Carnelley. *J. Chem. Soc.*, 1878, 33, 273.
261. G. Menge. *Z. anorg. Ch.*, 1911, 72, 162.
262. C. Sandounini. *Atti. Lino.* 1912, 5, 21, 11, 635.
263. E. Korreng. *N. Jb. Min.*, 1914, 37, 64.
264. K. Scholich. Там же, 1920, 43, 177.
265. W. Biltz, W. Klemm, *Z. phys. Ch.*, 1924, 110, 333.
266. Г. А. Абрамов. *Металлург*, 1935, 10, № 6, 88.
267. C. G. Maier. *Techn. Pap. Bur. Mines.*, 1925, № 560, 27.
268. В. С. Лашенко. *Металлург*, 1935, 10, № 11, 93.
269. В. С. Лашенко. *Металлург*, 1936, 11, № 1, 100—111.
270. А. Е. Аушбыхович. *Легкие металлы*, 1936, 5, № 7, 53.
271. Klemm. *Z. phys. Ch.*, 1931, 12, 16.
272. W. A. Roth, O. Schwartz. *Z. Phys. Ch.*, 1928, 134, 456.
273. W. A. Roth, G. Becker. *Z. phys. Ch.*, 1932, A159, 4.
274. K. Sano. *Sci. Rep. Tôhoku*, 1, 24, 1935, 249.
275. K. Sano. *Sci. Rep. Tôhoku*, 1, 25, 1936, 751.
276. H. Villa. *J. Soc. Ch. Ind.*, 1950, 59.
277. W. M. Latimer. *J. Amer. Soc.*, 1921, 43, 819.
278. W. Herz. *Z. anorg. Ch.*, 1928, 175, 247.
279. P. P. Ewald, C. Hermann. *Strukturbericht*, 1, 1913—1928.
280. H. E. Buckley, W. S. Vernon. *Phil. Mag.*, 1925, 6, 49, 945, 942.
281. A. Ferrari. *Atti Linc.* 1925, 6, 1, 668.
282. A. E. Van Arkel. *Physica*, 1925, 5, 162—163.
283. W. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenheim, *Z. anorg. Ch.*, 1928, 176, 10.
284. E. Beck, *Met.*, 1908, 5, 513.
285. M. Stasche, G. Grube. *Z. Electroch.*, 1927, 33, 482.
286. G. Fuseya, M. Mori, H. Imamura. *J. Soc. Ch. Ind. Japan, Suppl.*, 1933, 36, 175B.
287. M. Okamoto, U. Nisioka. *Sci. Rep. Tôhoku*, 1935, 24, 146.
288. H. П. Жук. *ЖФХ*, 1954, 28, 1523—1527.
289. L. Brewer. *Natl. Nuclear Sci. Ser. Div. IV*, 19B, 193.
290. A. Eucken, F. Schwes. *Ber. deut. physik. Ges.*, 1913, 15, 578.
291. H. v. Wartenberg. *Z. Elektroch.*, 1921, 27, 165.

292. Guntz. Ann. chem. phys., 1884, 6, 3, 18.  
 293. H. Petersen. Z. phys. Ch., 1929, 4, 384.  
 294. H. Petersen. Chem. Kal., 1932, III, 328.  
 295. H. v. Wartenberg. Z. anorg. Ch., 1926, 151, 329.  
 296. ICT, 1929, V, 195.  
 297. J. S. Anderson. J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 851.  
 298. Ulrich, Wollny, Ann. Phys., 1894, 17, 1.  
 299. Berthelot. Thermochimie, Paris, 1847.  
 300. А. Ф. Капустинский, М. С. Стаханова. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1954, 587—597.  
 301. J. S. Anderson. J. Chem. Soc., 1905, 87, 257.  
 302. E. Friedrich, S. B. Smith. Met., 1912, 9, 409.  
 303. O. C. Ralston, R. D. Pike, L. H. Duschau. U. S. Bur. Min. Bull., 1925, 236.  
 304. Manchot, R. Lorenz. Z. anorg. Ch., 1924, 134, 297.  
 305. G. Hägg. Z. Kryst., 1930, 74, 95, 97.  
 306. J. Rieber, Dissert., T. H. Hannover, 1930, 40, 43.  
 307. E. Zintl, M. v. Stackelberg, R. Paulus. Z. Phys. Ch., 1933, 22, 315.  
 308. S. S. Todd. J. Amer. Ch. Soc., 1949, 71, 4115.  
 309. M. v. Stackelberg, R. Paulus. Z. phys. Ch., 1933, 22, 309—315.  
 310. C. Matingnon. Compt. rend., 1912, 154, 1353.  
 311. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Z. anorg. Ch., 1932, 207, 140—141.  
 312. B. Neumann, G. Kröger, H. Haebler. Z. anorg. Ch., 1932, 204, 92.  
 313. А. Я. Анин, Ю. А. Лебедев, О. И. Нефедов, ЖФХ, 1958, 32, 819—823.  
 314. J. Pearson, U. J. C. Ende, J. Iron. Still Inst., 1953, 175, 52.  
 315. E. Elchardus. Publ. scient. techn. Ministère de l'Air, 1935, 70, 19, 20.  
 316. P. Laffitte, E. Elchardus, P. Grandadam. Rev. Ind. Mineral Met., 1936, 862.  
 317. C. H. Shomate. J. Amer. Ch. Soc., 1944, 66, 928.  
 318. C. H. Shomate, K. K. Kelley. J. Amer. Ch. Soc., 1944, 66, 1490.  
 319. F. E. Young. J. Amer. Ch. Soc., 1944, 66, 773.  
 320. Dubein. Compt. rend., 1901, 132, 826.  
 321. Leffmann. Ch. News, 1878, 38, 39.  
 322. Moody. Proc. Ch. Soc., 1891, 7, 20.  
 323. Rosenfeld. Ber., 1903, 36, 2719.  
 324. Parkinson. J. Ch. Soc., 1867, 20, 107.  
 325. Kessler. Ber., 1869, 2, 369.  
 326. Winkler. Ber., 1887, 23, 120, 772.  
 327. Tüde, Birnbrauer. J. Amer. El. Soc., 1914, 87, 129.  
 328. Watts. J. Amer. El. Soc., 1907, 11, 279.  
 329. P. Remy-Genneté. Bull. Soc., Ch., 1943, 10, 48.  
 330. R. P. Whitney, R. M. Elias, M. N. May. Paper Mill. News, 1957, 74, 60.  
 331. H. H. Franck, R. Wallonen, Z. anorg. Ch., 1949, 257, 316—338.  
 332. А. С. Макулинский, Р. Н. Рубинштейн. Легкие металлы, 1937, № 10, 15.  
 333. W. D. Treadwell, J. Hartnagel. Helv. Ch. Acta, 1934, XVII, 1372.  
 334. Terebezy. Там же, 1934, XVII, 804.  
 335. Технический энциклопедический справочник физико-химических величин, т. X, 1933, 174.  
 336. R. J. Brunner. Z. El. Ch., 1932, 38, 55.

337. A. Schneider, G. Hutt. Z. anorg. Ch., 1948, 257, 289—315.  
 338. E. Moser. Dissertation, Zürich, 1942.  
 339. L. M. Pidgeon, J. A. King. Discussions Faraday Soc., 1948, № 4, 197—206.  
 340. А. Ю. Тайц. ЖПХ, 1960, XXXIII, вып. 8, 1714—1718.  
 341. А. Ю. Тайц. Цветные металлы, 1950, 5, 47.  
 342. A. Schneider. Z. Metallkunde, 1950, VII, 41, № 7, 205.  
 343. Berzelius. Schw. J., 1821, 31, 288.  
 344. Bussy. Pogg. Ann., 1861, 112, 119.  
 345. Шербаков и Распопина. Уральская техника, 1931, 7, 5/6, 16.  
 346. Takashi Mukaiba, Seiichi Ishirak. J. Electrochem. Soc., Japan, 1948, 16, 88—93.  
 347. Goldschmidt. Brit. Pat. 163304, 1921.  
 348. J. Johnson. Z. Phys. Ch., 1908, 61, 457.  
 349. Л. Г. Берг, И. С. Рассонская. Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ, АН СССР, 1953, 22, 140—154.  
 350. Spring. Bull. Acad. Belg., 1883, 3, 5, 492.  
 351. E. W. Dewing, F. D. Richardson. J. Iron and Steel Inst., 1960, V, 195, 1, 55.  
 352. A. Chretien, K. Nielsen. Compt. rend., 1941, 213, 574—577.  
 353. P. S. Curie. Ch. News, 1873, 28, 307.  
 354. Gay-Lussac. Ann. Ch. phys., 1836, 2, 63, 431.  
 355. Berthier. Ann. chim. phys., 1823, 2, 22, 363.  
 356. Riesenfeld. J. prakt. Ch., 1875, 2, 12, 65.  
 357. Stammer. Dinglers. Polyt. J., 1860, 156, 40.  
 358. Bondonard. Bull. Soc. Ch., 1901, 3, 25, 284.  
 359. J. Zawadski, K. Kossak, H. Narbut. Przemysl. Ch., 1922, 5, 235.  
 360. G. Marchal. Bl. Soc. Chim., 1925, 4, 39, 407.  
 361. Tchulze. J. prakt. Ch., 1880, 2, 21, 407.  
 362. W. Moldenhauer. Z. anorg. Ch., 1906, 52, 374.  
 363. W. Hirschkind. Z. anorg. Ch., 1910, 67, 143.  
 364. K. Sano. Sci. Rept. Tôhoku, 1935, 124, 245, 247.  
 365. W. D. Treadwell, A. Ammann. Th. Zürcher. Helv. Chim. Acta, 1936, 19, 1261.  
 366. В. К. Першке, Г. И. Чуфаров. ЖХП, 1930, 7, 332.  
 367. Русский патент № 7869 от 20/X 1925.  
 368. Moldenhauer. Z. anorg. Ch., 1910, 67, 113.  
 369. E. Jänecke. Z. phys. Ch., 1912, 80, 6.

#### К ГЛАВЕ IV

1. И. И. Корнилов. Никель и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1958.  
 2. W. P. Jesse. Physics, № 5, 1954.  
 3. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.  
 4. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургия, 1952.  
 5. И. М. Пузей. Сборник трудов ЦНИИЧМ, вып. 23, 1960, 139—149.  
 6. Louis-Didier. C. r. Acad. Sci., 1960, 250, № 10, 1850—1852.  
 7. Mellor's Comprehensive Treatise on Inorg. and Theor. Ch., 1953, 15, 53.  
 8. O. Ruff, W. Birmann. Z. f. anorg. Ch., 1914, 88, 365, 386.  
 9. A. E. Van Arkel. Riene Metalle, Berlin, Springer verlag, 1939.  
 10. Никель и его сплавы. Пер. А. Е. Вола, под ред. М. П. Славинского. ОНТИ, 1932.  
 11. X. Adenstedt. Ann. der Physik. Leipzig, 1936, 26, № 1, 69.  
 12. C. T. Heycock. J. Soc. Ch. Ind., 1911, 30, 725.

13. C. T. Heycock. Circular. Bur. Stand., 1912, 35.
14. J. S. Burgess, H. V. Wartenberg. Bull. Bur. Stand., 1913, 10, 13.
15. T. Richards. J. Amer. Ch. Soc., 1915, 37, 1646.
16. W. D. Harkins, R. E. Hall. J. Amer. Ch. Soc., 1916, 38, 196.
17. Circular. Bur. Stand., 1919, 35, 4 ed.
18. L. I. Dana, P. D. Foote. Ch. Met. Eng., 1920, 22, 23, 63.
19. O. Ruff. Z. Elch., 1924, 30, 359.
20. Э. Брода. Современное состояние радиохимии. ИЛ, 1952.
21. M. Le Klerk. Contes Rendus de l'Academie des Sciences, 1939, 208, 1588.
22. В. Жуков. ЖРХО, 1909, 40, 1748.
23. E. Werner. Z. anorg. Ch., 1913, 83, 275, 282.
24. K. Honda. Ann. Phys., 1910, 32, 1003.
25. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
26. W. A. Tilden. Phil. Transact., 1903, 201, 37.
27. Weiss. Pierre et Forrer, Comptes rendus heldomadaires des seances de l'Academie des Sciences, 1924, 178, 1347—1351.
28. D. K. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic Properties of Elements, 1956.
29. A. Colombani, G. Goureaux. C. r. Acad. sci., 1958, 246, 13, 1979—1983.
30. А. А. Байков. ЖРХО, 1910, 42, 1380.
31. В. В. Фесенко, М. И. Василиу, Порошковая металлургия, 1961, № 3, стр. 25—28.
32. H. P. Rooksby. Acta Cryst., 1948, 1, 226.
33. Я. И. Герасимов, Н. И. Пиргалов, В. В. Степин. ЖОХ, 1936, 6, 1736—1743.
34. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
35. Б. Н. Ощерин. Порошковая металлургия, 1962, № 1.
36. I. Langmuir. Phys., Phys. Z., 1913, 14, 1273.
37. H. I. Johnston, A. L. Marshall. J. of Metals, 1951, 6, 504.
38. А. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. ДАН СССР, 1959, 116, 230.
39. А. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1960, № 1.
40. С. А. Векшинский, Е. П. Пронов. ЖПФ, 1930, 7, 109.
41. D. R. Stull. Vapor pressure of pure substances, 1947.
42. A. Eucken. Metallwirtschaft, 1936, 13, 15.
43. J. P. Morris, G. R. Zellars, S. L. Payne, R. L. Kipp. U. S. Bur. Min. Bull. Rept. Invest., 1957, 5364, 101.
44. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical Thermochemistry, 1958, 4.
45. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1934, 374.
46. O. Kubaschewski. Z. Met., 1950, 41.
47. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde Berlin, 1949.
48. R. Fricke, G. Weitbrecht. Z. Electrochem., 1942, 8, 87, 106, 389.
49. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
50. F. B. H. White. Chem. Met. Eng., 1921, 25, 17.
51. K. K. Kelley, E. G. King. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
52. A. Eucken, H. Werth. Z. anorg. Ch., 1930, 188, 152.
53. W. H. Rodebush, I. C. Michaleck. J. Amer. Ch. Soc., 1925, 47, 2117.
54. F. Simon, F. Ruhemann. Z. phys. Ch., 1927, 129, 321.
55. F. Lapp. Ann. Phys., 1929, 10, 12, 442.
56. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81.

57. W. L. Jaeger, H. Disselhorst. Abh. PTR, 1900, 3, 269.
58. S. Umino. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1926, 15, 603.
59. H. Klinkhardt. Ann. Phys., 1927, 4, 84, 167.
60. Pionchen. Ann. Ch. phys., 1886, 6, 4, 33.
61. L. Weiss, H. Beck. J. Phys., 1908, 7, 249.
62. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III, ОНТИ, 1934.
63. E. Grüneisen. Ven dent. phys. Ges., 1912, 14, 330.
64. F. Wüst, A. Menthén, R. Dürrer. Torsch. Gebiete Eng., 1918, 204, 1—63.
65. F. B. H. White. Amer. J. Sci., 1919, (4), 47, 1—43.
66. H. A. Jones, D. B. Langmei, G. M. F. Mackay. Phys. Rev., 1927, 2, 30, 201—214.
67. T. Richards. Metall. Calen., 1906, 1, 58.
68. P. D. Merica. Ch. Met. Eng., 1920, 24, 73.
69. S. Umino. Sci. Repts. Tohoku Univ., 1927, 16, 593—611.
70. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1.
71. O. Kubaschewski. Z. Electrochem., 1950, 54, 275.
72. Н. С. Лашенко. ЖРХО, 1911, 43, 793—803.
73. P. Weisz, A. Riccard, A. Carrard. Arch. Sci. Phys. nat., 1917, 43, 113—130, 199—216.
74. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, I. Jaffe. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties, circular of National Bur. of Stand., 1952, 500, 1, II.
75. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 371, 383, 393.
76. H. L. Johnston, A. L. Marshall. J. Amer. Ch. Soc., 1940, 6, 2, 1382.
77. H. L. Johnston, A. L. Marshall. J. Amer. Ch. Soc., 1951, 73, 1112.
78. H. K. Millar. Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 34—35.
79. R. H. Bussy, W. F. Gianque. J. Amer. Ch. Soc., 1952, 74, 3157, 4443.
80. C. E. Moore. Atomic buergy Levels N. B. S. Circ., 1952, 467, 2, 227.
81. W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1908, 59, 273.
82. A. F. Wills. Structural Inorganic Ch. Oxford University Press, London, 1949.
83. J. W. Mellor. A. comprehensive treatise on inorganic a theoretical Chemistry. V. XV. Nickel Longmans guen a. Co., London, 1938.
84. N. V. Sigwick. The Chemical Element's and their compounds V. 1a, II, Oxford, 1951.
85. W. Friedrich. Met. Erz., 1914, 11, 160.
86. D. Lundquist. Arkiv Kemi. Mineral Geol., 1947, 24A (21), 1—12; 1947, 24 (23), 1—7.
87. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III. ОНТИ, 1936.
88. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
89. T. Rosenqvist. J. of the Iron and Steel Inst., 1954, 1, 176, 37—57.
90. А. Н. Вольский. Основы теории металлургических плавок. Металлургиздат, 1943.
91. National Bureau of Standarts Circ., 1952, 500.
92. А. Н. Вольский, Р. А. Аграчева. Юбилейный сборник научных трудов Института цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, № 10. Металлургиздат, 1940.
93. K. Jellinek, J. Zakowsky. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 1—3.
94. W. Biltz, E. Birk. Z. anorg. Ch., 1923, 134, 132.
95. G. P. Baxter, F. A. Hilton. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 700.
96. A. Ferrari, Atti. Acad. Lindcei, 1927, 6, 56.

97. C. Meier. Bur. Mines, Technic. Paper, 1925, 360, 31.
98. J. P. Coughlin. J. Amer. Ch. Soc., 1950, 72, 5445.
99. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, С. А. Милютин. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1936, 6, 421—432.
100. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников. ЖОХ, 1936, 6, 68, 955—961.
101. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1950, 477.
102. R. Fichte. Die Thermodynamischen eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
103. H. Schäfer, L. Bayer. Z. anorg. allg. Ch., 1955, 278, 300.
104. J. Thomsen. J. Prakt. Ch., 1876, 2, 14, 418.
105. J. Thomsen. ICT, 1876, V, 192.
106. L. Brewer, L. Bromily, P. W. Gilles, M. L. Lofgren. Watl. Nuclear Sci. Ser. Div., 1913, IV, 76.
107. Physikalisch chemisches Taschenbuch, II, Akademische Verlags gessel-schaft, Leipzig, 1949.
108. K. Sano. J. Ch. Soc. Japan, 1937, 58, 376—378.
109. Шукарев, Т. А. Толмачева, М. А. Оранская. ЖОХ, 1954, т. 24, вып. 12.
110. H. Villa. J. Soc. Ch. Ind., 1950, 69, № 2.
111. L. L. Quill. The Chemistry and metallurgy of miscellan materials, New York, 1950, 110, 202.
112. E. Berger, G. Crut. Compt. rend., 1921, 173, 977.
113. K. Jellinek, A. Rudat. Z. anorg. Ch., 1926, 155, 73.
114. L. Belladen, M. Noli, A. Sommariva. Gazz. chim. Ital., 1928, 58, 443.
115. K. Jellinek, R. Uloth. Z. phys. Ch., 1926, 119, 161, 181.
116. E. Moles, M. Crespi. Z. phys. Ch., 1927, 130, 337.
117. E. Moles, M. Crespi. An. espan., 1929, 27, 290.
118. Pape. Pogg. Ann., 1863, 120, 337.
119. S. Valentiner. Arrch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, 11, 685—689.
120. F. Krauss, H. Warncke. Z. Metallkunde, 1955, 46, 1, 61—69.
121. G. A. Bravo. Ann. Soc. espan fis guim, 1926, 24, 11.
122. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и спла-вов. ИЛ, 1955.
123. H. W. Foote, S. B. Smith. J. Amer. Ch. Soc., 1908, 30, 1348.
124. A. C. Kapustinsky, L. Schamowsky. Z. anorg. Ch., 1933, 216, 10.
125. Д. П. Богацкий. Metallurg, 1938; № 1, стр. 84; 1937, № 7, стр. 90; № 4, стр. 58.
126. K. E. Graw. Proc. Roy. Soc., London, 1934, 145, 509.
127. E. Ahrens. Ann. Phys., 1934, 21, 169.
128. H. Moser. Phys. Z., 1936, 37, 737.
129. C. Sykes, H. Wilkinson. Proc. Phys. Soc., 1938, 50, 834.
130. B. Persoz. J. Phys. Radium, 1939, 10, 115.
131. А. Ф. Капустинский, К. А. Новосельцева, ЖФХ, 1938, т. XI, вып. 1, 61.
132. W. Biltz, A. Voigt, K. Meisel. Z. anorg. Ch., 1936, 228, 275—285.
133. R. Pease, R. S. Cooke. J. Amer. Ch. Soc., 1926, 48, 1199.
134. A. Skapski, J. Dabrowski. Z. Electrochem., 1932, 38, 365.
135. L. Brewer, D. Mastick. J. Ch. Phys., 1951, 19, 834.
136. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1.
137. M. Watanabe. Sci. Rep. Tohoku, Univ., 1933, 22, 365, 436.
138. O. Kubaschewski, J. Catterall. Thermodynamic data of al-loys, 1956.
139. Д. П. Богацкий. Юбилейный сборник научных трудов Московско-

- го института цветных металлов и золота, № 9. Metallurgizdat, 1940, 296—302.
140. Boile, E. G. King, J. B. Conway. J. Amer. Ch. Soc., 1954, 76, 3835—3837.
141. J. K. Tomlinson, L. Domash. J. Amer. Ch. Soc., 1955, 77, 909.
142. E. G. King. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 2056, 2399.
143. F. D. Richardson and J. U. E. Jeffes. J. Iron Steel Inst., 1948, 160, 260.
144. H. E. Armstrong. Chem. News, 1893, 67, 153.
145. J. H. Gladstone. Chem. News, 1893, 67, 681.
146. Terreira da Silva Bull. Soc. Chem., 1898, 19, 441.
147. H. O. Jones. Chem. News, 1904, 90, 144.
148. Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. Metallurgizdat, 1958.
149. R. Ercoli, F. Barbieri. Hermitte Atti Acad. naz. Vine, 1954, 16, 249.
150. A. Mittash. Z. Phys. Ch., 1902, 40, 1.
151. W. Hieber, F. Seel, H. Schneider. Ch. Ber., 1952, 85, 647.
152. J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy. Soc., 1903, A71, 427.
153. Gmelin-Kraut. Handb. anorg. Ch., 1909, 7, 5, 104.
154. J. E. Spice, L. A. Stavelley, G. A. Harraw. J. Ch. Soc., 1955, 104, 100—104.
155. A. A. Blanchard. Chem. Rev., 1937, 21, 1, 3—39.
156. J. S. Andersen. J. Ch. Soc., 1930, 129, 1653.
157. L. Mond, R. Nasini. Z. Phys. Ch., 1891, 8, 150.
158. Б. Б. Кудрявцев. Труды МХТИ. Госхимиздат, 1947, 22, 23, вып. 9.
159. B. L. Crawford, P. C. Cross. J. Ch. Phys., 1938, 6, 525.
160. Wallis, Beynon. J. Ch. Soc., 1955, 104.
161. W. Hieber, A. Werner. Z. Elektrochem., 1934, 40, 287.
162. B. Suginuma, J. R. Satodsaki. Bull. Phys. Chem. Res. (To-kyo), 1942, 21, 432.
163. H. Reicher. Werk, Gehootschap., 1896, 2, 296.
164. Tomlinson. Amer. Ch. Soc., 1954, March., 180.
165. A. K. Fischer, F. A. Catton, G. Wilkinson. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 9, 2044—2046.
166. Б. Ф. Ормонт, Е. И. Смагина. ЖОХ, 1955, т. 25 (87), 224; 1958, 28 (90), 279.
167. Glaser. Z. anorg. Ch., 1903, 36.
168. G. Gallo. Ann. Chem. appl., 1927, 17, 535.
169. W. Biltz, F. Weibke, P. Ehrlich, K. Meisel. Z. anorg. Ch., 1936, 228, 285—296.
170. P. D. Foote, S. B. Smith. J. Amer. Ch. Soc., 1908, 30, 1344.
171. G. Chaudron. Ann. Chem., 1921, 16, 244.
172. L. Wöhler, O. Balz. Z. Elch., 1921, 27, 406.
173. Д. П. Богацкий. Сб. научн. трудов Моск. института цветных ме-таллов и золота им. Калинина, вып. 6. ОНТИ, 1938.
174. L. Meyer, L. Scheffer. Rec. trav. chim. Pays-Bas., 1927, 46, 754.
175. R. Schenck, H. Wesselkock. Z. anorg. Ch., 1929, 13, 246—253, 184, 39.
176. А. Капустинский, А. Silberman. Acta Physicochimica URSS, 1936, 5, 5, 605—617.
177. Kore Какаку дзасси, 1961, 64, 11.
178. Сборник теоретических работ Гинцветмета, 1. ОНТИ, 1934.
179. Marc Laffitte. Bull. Soc. Chim. France, 1959, 7—8, 1223—1233.
180. L. Belladen, M. Noli, A. Sommariva. Gazz. Chem., Ital., 1928, 58, 443.

181. В. И. Смирнов, А. И. Тихонов. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1956, № 9, 48—54.
182. R. Schenk, E. Raub. Z. anorg. Ch., 1929, 178, 243.
183. Hesse. Metallurgie, 1906, 3, 289.

## К ГЛАВЕ V

1. O. Landolt—Börnstein's. Phys. Chem. Tabellen 6-te Auflage, Handbook of Chemistry and Physics 42nd ed Cleveland, 1961.
2. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954.
3. W. B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 1958.
4. A. levins, M. E. Straumanis, K. Karlson. Z. phys. Ch., 1938, 40, 247.
5. H. H. Chigwik, K. Hultgren. Met. Tech., 1940, 7, T. R. 1169.
6. A. Cohen, K. Moesveld. Chem. Weekblad, 1913, 10, 656; Z. phys. Ch., 1913, 85, 240.
7. J. Wüschmidt. Verh—phys. Ges., 1914, 16, 812.
8. J. A. Hedvall, R. Hedin, E. Anderson. Z. anorg. Ch., 1933, 212, 84.
9. E. Jänecke. Z. phys. Ch., 1915, 90, 324.
10. G. Borelius, A. E. Lindh. Ann. Phys., 4, 53, 131, 1917.
11. F. Wüst, A. Meuthen, R. Dürer. Forschungsarb. Ingenieurw., 1918, 204, 32.
12. K. Drucker. Z. phys. Ch., 1927, 130, 673.
13. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
14. P. W. Bridgman. Phys. Rev., 1935, 48, 11, 893.
15. P. W. Bridgman. Phys. Rev., 1940, 57, 3, 235.
16. В. П. Бутузов, М. Г. Гоникберг, С. Н. Смирнов. ДАН СССР, 1953, 89, 4, 651.
17. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский. Кристаллография, 1956, 1, 5, 572.
18. F. R. Bandy. Phys. Rev., 1958, 110, 2, 314.
19. Е. Г. Понятовский. Кристаллография, 1960, 5, 1, 154.
20. Краткий справочник металлурга, под ред. Мурача. Metallurgizdat, 1960.
21. J. F. Elliott, M. Gleiser. Thermochemistry for Steelmaking, 1, 1960.
22. A. Goets, A. B. Focke. Phys. Rev., 1931, 2, 37, 1044.
23. Perrot. Arch. phys. nat., 1898, 4, 6, 120.
24. F. M. Jaeger, G. Disselhorst. Ber. Berl. Akad., 1900, 726.
25. W. Kahlbaum, V. Roth, G. Siedbrunner. Z. anorg. Ch., 1902, 29, 294.
26. M. Marcus. Bestimmung des Wärmeleitvermögens, 1903.
27. W. Spring. Bull. Akad. Belg., 1903, 1066.
28. A. Levi. Atti Instit. Veneto, 1908, 8, 11, II, 62.
29. S. Lussana, N. Cim., 1910, 5, 19, 187.
30. L. H. Adams, E. D. Williamson, J. Johnston. J. Amer. Ch. Soc., 1919, 41, 23.
31. E. Zavattiero. Atti Linc., 1920, 5, 29, I, 50.
32. Vicentini. Atti Linc., 1890, 4, 6, II, 152.
33. M. Arpin. Z. Metallorg., 1914, 5, 163.
34. K. Bornemann, A. Siebe. Z. Metallk., 1922, 14, 332.
35. Я. И. Герасимов. ЖОХ, 1937, 7, 1333.
36. Я. И. Герасимов. ЖФХ, 1939, 13, 1356.
37. В. Ф. Гачковский, П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1937, VII, № 4, 532.

38. Л. Л. Кунин. Поверхностные явления в металлах. Metallurgizdat, 1955.
39. T. R. Hogness. J. Amer. Ch. Soc., 1921, 43, 1621.
40. П. П. Пугачевич, И. П. Алтынов. ДАН СССР, 1952, 86, 1, 177.
41. L. L. Bircumshau. Phyl. Mag., 1937, 1, 286.
42. F. Sauerwald. Z. anorg. Allg. Chem., 1933, 213, 310.
43. P. L. Smith. J. Inst. Met., 1914, 12, 168.
44. Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин. ДАН СССР, 1949, 64, 1, 85.
45. Callendar. Phyl. Mag., 1899, 5, 48, 547.
46. G. Tamman. Z. anorg. Ch., 1904, 40, 59.
47. G. Tamman, K. Huttner. Z. anorg. Ch., 1905, 44, 131.
48. G. Petrenko. Z. anorg. Ch., 1906, 50, 133.
49. M. Chikashige. Z. anorg. Chem., 1907, 51, 328.
50. M. Eggink. Z. phys. Ch., 1908, 64, 492.
51. W. Guertler, M. Pirani. Z. Metallk., 1911, 11, 1.
52. L. H. Adams, J. Johnston. Amer. J. Sci., 1912, 4, 33, 540.
53. V. Klooster. Z. anorg. Ch., 1913, 80, 104.
54. Q. Marino, A. Becarelli. Atti Lincei, 1916, 21, 1, 107.
55. F. Mylius, E. Groschuff. Z. anorg. Ch., 1916, 96, 261.
56. L. J. Dana, P. D. Foote. Trans. Farad. Soc., 1920, 15, 186.
57. M. Cook. J. Inst. Met., 1922, 28, 424.
58. I. Awberry, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc., 1926, 38, 378.
59. O. Kubaschewski, P. Brizgys, O. Huchler, R. Jauch, K. Reinartz. Z. Elektrochem., 1950, 54, 275.
60. J. Johnston, L. H. Adams. Amer. J. Sci., 1911, 4, 31, 506.
61. P. Bridgman. Phys. Rev., 1915, 2, 6, 24.
62. J. Johnston. Ind. Eng. Ch., 1917, 9, 873.
63. H. C. Greenwood. Proc. Roy. Soc., 1909, 82A, 396.
64. O. Ruff, G. Betgdahl. Z. anorg. Ch., 1919, 106, 89.
65. W. Mott. Trabs. Am. El. Soc., 1918, 34, 255.
66. I. A. Van Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 105.
67. Mensching, Meyer. Lieb. Ann., 1887, 240, 325.
68. W. Kahlbaum. Verh. Ges. Naturfor., 1893, 65, II, 55.
69. P. Krafft, G. Bergdahl. Ber., 1905, 38, 258.
70. Muscellanu. Verdampfungswärme der Metalle, Diss. Berlin, 1912.
71. Guldberg. Z. phys. Ch., 1887, 1, 234.
72. J. Van Laar. Acad. Amsterdam Vergl., 1917, 25, 456.
73. W. H. Keesom, J. H. van den Ende. Comm. phys. Lab. Leyden, 1931, 213.
74. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1912, 89, 158.
75. J. Anderson. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 2720.
76. H. Schimpf. Z. phys. Ch., 1910, 71, 287.
77. P. P. Ewald. Ann. phys., 1914, 4, 44, 1213.
78. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 115.
79. P. John. Verh. Nat. Ges. Zürich, 1908.
80. R. Lorenz. Ved. Selsk. Ser. Kopenhagen, 1881, 6, 37.
81. L. G. Carpenter, T. F. Harle. Proc. Roy. Soc., 1932, 136A, 243.
82. S. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1926, 15, 603.
83. I. Iitaka. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1919, 8, 99.
84. G. N. Lewis. J. Amer. Ch. Soc., 1907, 29, 1168.
85. A. Bürki. Z. anorg. Ch., 1919, 55, 203.
86. T. Richards, F. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 414.
87. Béde. Mam. Couronn. Acad., 1855, 27, 1.
88. O. Richter. Ann. Phys., 1912, 4, 39, 1600.
89. A. Magnus. Ann. Phys., 1910, 4, 3, 597.
90. N. Stücker. Sitz. Ber. Adad. Wien, 1905, 114, 657.
91. R. H. Person. Ann. Chim. Phys., 1848, 3, 24, 136.

92. D. Mazotto. Mem. Inst. Lombardo, 1891, 16, 1.  
 93. R. A. Robertson. J. Ch. Soc., 1902, 81, 1233.  
 94. W. Herz. Z. Elektrochem., 1919, 25, 45.  
 95. E. Zalesinski, R. Zulinski. Polon. Sciences Letters, 1928, A, 479.  
 96. I. H. Awberry, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc., 1936, 38, 378.  
 97. G. Traube. Ber., 1898, 31, 1562.  
 98. H. C. Greenwood. Chem. News., 1912, 104, 44.  
 99. E. Kordes. Z. anorg. Ch., 1927, 160, 68.  
 100. B. Bruzs. J. Phys. Ch., 1927, 31, 68.  
 101. H. Pelabon. Ann. Chim. Phys., 1909, 8, 17, 546.  
 102. A. H. Aten. Z. anorg. Ch., 1905, 47, 386.  
 103. W. Herz, A. Guttmann. Z. anorg. Ch., 1907, 53, 71.  
 104. K. Börgstrom. Oversight Finska, 1915, 57, 24.  
 105. N. Tomoshige. Mem. Sci. Coll. Kyoto, 1919, 55.  
 106. R. Clarke. Constants of Nature, 1873.  
 107. V. Regnault. Ann. Chim. Phys., 1841, 3, 1, 151.  
 108. K. Jellinek, J. Zakowski. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 43.  
 109. R. Schneider. Pogg. Ann., 1854, 91, 420.  
 110. P. Damm, P. Krafft. Ber., 1907, 40, 4777.  
 111. E. I. Kohlmeier. Metall. und Erz., 1932, 29, 105.  
 112. H. Rose. Pogg. Ann., 1860, 110, 135.  
 113. M. Mourirot. Compt. rend., 1897, 124, 769.  
 114. L. Moser, E. Neusser. Chem. Ztg., 1923, 47, 542.  
 115. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Z. anorg. Ch., 1930, 194, 323.  
 116. S. M. Tanatar. Z. anorg. Ch., 1901, 27, 439.  
 117. E. Neusser. Z. anorg. Ch., 1924, 135, 319.  
 118. W. Guertler. Z. anorg. Ch., 1903, 37, 222.  
 119. J. Joly. Phil. Mag., 1914, (6), 27, 10.  
 120. A. Read. J. Ch. Soc., 1894, 65, 313.  
 121. E. L. Nichols, D. T. Wiloer. Phys. Rev., 1921, (2), 17, 707.  
 122. J. Feiser. Met. Erz., 1930, 27, 585.  
 123. G. Hauser, A. Steger. Z. anorg. Ch., 1913, 80, 1.  
 124. Ditte, Metzner. Compt. rend., 1892, 115, 1303.  
 125. W. Mixer. Amer. J. Sci., 1908, 4, 28, 103.  
 126. G. Hauser, L. Vanino. Z. anorg. Ch., 1904, 39, 383.  
 127. M. M. P. Muir, A. Hoffmeister, J. Robbs. J. Ch. Soc., 1881, 39, 21.  
 128. R. Worsley, P. Robertson. J. Ch. Soc., 1920, 117, 65.  
 129. F. M. Jager. Z. anorg. Chem., 1917, 101, 175.  
 130. O. Hönigschmidt, W. Birkenbach. Ber., 1921, 54, 1889.  
 131. W. Biltz, A. Sapper. Z. anorg. Ch., 1931, 203, 277.  
 132. K. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenheim. Z. anorg. Chem., 1928, 176, 1.  
 133. W. Voigt, W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1924, 133, 293.  
 134. F. M. Jaeger, W. Kahn. Akad. Amsterdam Verlag, 1916, 25, 305.  
 135. R. Lorenz, W. Herz. Z. anorg. Chem., 1925, 147, 35.  
 136. J. Thomsen. Ber., 1883, 16, 39.  
 137. L. Maier. Wash. Bur. Min. Pap., 1925, 360.  
 138. В. Б. Евневич, В. А. Суходский. ЖРХО, 1923, 61, 1503.  
 139. V. Meyer, W. Krause. Lieb. Ann., 1891, 264, 122.  
 140. L. Rügheimer. Ber., 1903, 36, 3030.  
 141. De Schulten. Bull. Soc. Chim., 1900, 3, 23, 156.  
 142. W. Herz. Z. anorg. Chem., 1903, 36, 346.  
 143. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical Thermochemistry, 3 ed, London, 1958.

144. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic Properties of the Elements, 1956.  
 145. A. Gutbier. Z. Elch., 1905, 11, 831.  
 146. Muir, Hoffmeister, Robbs. J. Ch. Soc., 1881, 39, 28.  
 147. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.  
 148. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.  
 149. S. M. Tanatar. Z. anorg. Chem., 1901, 27, 439.  
 150. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.  
 151. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., Bull., 1950, 477.  
 152. L. Brewer. Heat of Sublimation of the Elements, 2 ed, 1958.  
 153. M. Hansen, K. Anderko. Constitution of Binary Alloys, 1958.  
 154. F. Weibke, O. Kubaschewski. Thermochemie der Legierungen, 1943.  
 155. O. Glemser, M. Filcek. Z. anorg., 1952, 269, 99.  
 156. A. Weber, S. C. Kirsch. Phys. Rev., 1940, 57, 1042.  
 157. H. Villa. J. Soc. Ch. Ind., 1950, 59.  
 158. J. R. Coughlin. U. S. Bur. Min. Bull., 1954, 542.  
 159. F. D. Rossini и др. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ. 500 National Bureau of Standards U. S. Department of Commerce, 1952.  
 160. M. A. Bredig. J. Phys. Ch., 1959, 63, 978.  
 161. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1, 1—76.  
 162. G. Kortüm. Einführung in die chemische Thermodynamik, 3 Aufl. Göttingen, 1960.  
 163. Д. Р. Стэлл. Таблица давления паров индивидуальных веществ, Metallurgizdat, 1949.  
 164. O. Kubaschewski und G. Schrag. Z. Elektrochem., 1940, 46, 675—680.  
 165. В. Е. Микрюков. Теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.  
 166. L. E. Tropol, S. W. Mayer, L. D. Ransom. J. Phys. Ch., 1960, 64, 7, 862.  
 167. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург. ЖЭТФ, 1961, 39, № 6 (12), 1554.  
 168. Г. Х. Панова, С. С. Секаян, Л. Ф. Верещагин. Физ. мет. и металловед., 1961, 11, № 2, 215.  
 169. А. И. Хитаров. Геохимия, 1961, № 2, 187.  
 170. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамоковский, А. Г. Ченцова, В. И. Анвар. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.  
 171. A. Eucken. Metallwirtsch., 1936, 15, 27—63.  
 172. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metall-Oxyde, Berlin, Springer Verlag, 1949.  
 173. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.  
 174. А. Н. Крестовников, М. С. Вендрих, Е. И. Фейгина. Металлургия цветных металлов. Сб. трудов Минцветметзолото, № 26, 1957, стр. 233.  
 175. D. R. Stevenson. J. Ch. Phys., 1940, 8, 898.  
 176. R. Honig. R. C. A. Rev., 1957, 28, 195.  
 177. А. Н. Несмеянов, Н. Э. Хандамирова. Вестник МГУ, серия II, Химия, 1960, № 4.  
 178. A. I. Darnell, S. I. Iosim. J. Phys. Ch., 1959, 63, 11, 1813.  
 179. L. Brewer. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials—Thermodynamics, 1950.  
 180. S. L. Vosim, A. I. Darnell, W. C. Genman and S. W. Meyer. J. Phys. Ch., 1959, 63, 2, 230.

181. I. D. Corbett. J. Amer. Ch. Soc., 1958, 80, 18, 4757.
182. D. Cubicciotti, E. Keneshea, C. Kelley. J. Phys. Ch., 1958, 62, 463.
183. Б. Ф. Юдин. Сборник работ по физической химии. Труды ГИПХ, вып. 46, 1960.
184. G. Herzberg, I. W. T. Spinks. Molecular Spectra and Molecular Structure, v. 1, 1950.
185. A. G. Gaydon. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 2 ed., 1953.
186. Rare Metals Handbook, 2 ed., 1961.
187. Г. М. Мартынович. Вестник МГУ, серия математики, механики, астрономии, физики, химии, 1958, № 2, 151; № 5, 67.
188. А. А. Грановская и А. П. Любимов. ЖФХ, 1948, 22, 103.
189. A. Weber, G. Plantenberg. Phys. Rev., 1946, 69, 649.
190. O'Donnel. Austral. J. Ch., 1955, 8, 493.
191. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, Б. В. Карасев. ДАН СССР, 1957, 112, 882.
192. Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1961.
193. M. Yosiyama. J. Ch. Soc. Japan, 1941, 62, 204.
194. М. А. Соколова. Изв. сектора физико-химического анализа ИОНХ АН СССР, 1952, № 21, 159.
195. Л. С. Палатники Ю. Ф. Комник. Физика металлов и металловедение, 1960, 9, 3, 374.
196. Л. С. Палатники Ю. Ф. Комник. ДАН СССР, 1960, 134, 2, 337.
197. А. М. Корольков, А. А. Бычкова. Труды Института им. А. Байкова, № 2. Изд-во АН СССР, 1960, 122.
198. P. S. Aggarwal, Goswami A. Z. Naturforsch., 1958, 13a, 10, 885.
199. Metals Handbook, 8th ed., A.S.M., 1961.
200. Я. И. Герасимов. ЖФХ, 1939, 13, 1356.
201. Г. Г. Уразов, К. Л. Большаков, П. И. Федоров, И. И. Василевская. ЖНХ, 1960, 5, 3, 630.
202. W. Leitgeb. Z. anorg. Ch., 1922, 202, 305.
203. Я. И. Герасимов. ЖОХ, 1937, 7, 1333.
204. R. Schenk, P. Forst. Z. anorg. Allg. Ch., 1939, 241, 148.
205. Я. И. Герасимов. ЖОХ, 1940, 10, 1069.
206. A. A. Noyes, M. Chow. J. Amer. Ch. Soc., 1918, 40, 739.
207. S. W. Strauss, L. E. Richards. J. Nucl. Mater, 1962, 5, 1, 12.
208. W. De Sorbo. J. Phys. Ch., 1958, 62, 965.
209. В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
210. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ, 20, 10, 1955.
211. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды МХТИ, 34, 1961.
212. G. Gattow, A. Schneider. Angew. Ch., 1955, 67, 306.
213. D. Hart. J. Phys. Ch., 1952, 56, 202.
214. В. А. Романовский, В. В. Тарасов. Физика твердого тела, 1960, 2, 1294.
215. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1960, 584.
216. K. K. Kelley and E. G. King. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
217. L. D. Armstrong, H. Grayson-Smith. Can. J. Research., 1949, A27, 9.
218. И. Н. Калинин, П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1958, 34, № 3, 616.
219. P. H. Keesom, N. Pearlman. Phys. Rev., 1954, 96, 897.
220. K. G. Ramanathan, T. M. Srinivasan. Phil. Mag., 1955, 46, 338.

221. Properties of Materials at low Temperature (Phase I). Gen. ed. V. I. Johnson, Pergamon Press, 1961.
222. В. С. Чиркин. Теплофизические свойства материалов. Физматгиз, 1959.
223. Physicochemical Measurements at High Temperature, edited by J. O. M. Bockris, J. L. White, and J. D. Mackenzie, London, 1959.
224. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 2. Физматгиз, 1962.
225. R. Vogel, W. Mässenhausen. Z. f. Metallkunde, 1950, 41, 3, 75.
226. Р. А. Исакова. Давление пара сульфидов цветных металлов. Изд-во АН КазССР, 1963.
227. T. Purcell. J. Ch. Soc., 1928, 122, 1207.
228. F. G. Brislie. J. Ch. Soc., 1908, 93, 154.
229. E. Neusser. Z. anorg. Ch., 1924, 135, 319.
230. D. L. Hammick. J. Ch. Soc., 1917, 111, 387.
231. J. North, O. C. Hagemann. J. Amer. Ch. Soc., 1913, 35, 355.
232. L. Moser, E. Neusser. Ch. Ztg., 1923, 47, 543.
233. K. Schuhmann. Lieb. Ann., 1877, 187, 313.
234. R. Schneider. J. Prakt. Ch., 1899, 2, 60, 541.
235. H. Rose. Pogg. Ann., 1860, 110, 136.
236. H. Pelabon. Ann. Ch. Phys., 1902, 7, 25.
237. K. Jellinek, J. Zakowski. Z. anorg. Chem., 1925, 142, 1.
238. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. ЖРФХО, 1931, 62, 2289.
239. V. Regnault. Ann. Chim. Phys., 1836 (2), 62.
240. M. Chauvenet. Compt. rend., 1911, 152, 1251.
241. J. Milbauer, J. Tucek. Ch. Ztg., 1926, 50, 324.
242. R. Braddock—Rogers. Ch. News, 1929, 138, 147.
243. M. M. P. Muir, R. Eagles. J. Ch. Soc., 1895, 67, 91.
244. E. Friedrich. Met., 1909, 6, 174.
245. W. R. Schoeller, J. Soc. Ch. Ind., 1915, 34, 6.
246. R. Schenck, F. Speckman. Z. anorg. Ch., 1932, 206, 378.
247. J. Thomas. Compt. rend., 1896, 122, 612.
248. Arfverdson. Pogg. Ann., 1824, 1, 74.
249. K. C. Bailey. J. Ch. Soc., 1887, 51, 679.
250. Heintz. Pogg. Ann., 1844, 63, 77.
251. G. O. Hoffman, W. A. Wanjkov. Z. Krist., 1915, 55, 111.
252. R. Schenk, P. Forst. Z. anorg. Allg. Ch., 1939, 241, 148.
253. R. Schenk, K. Pardun. Z. anorg. Ch., 1933, 211, 209.
254. H. Pardun. Diss. Münster, 1933.

## К ГЛАВЕ VI

1. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Металлургиздат, 1950.
2. E. A. Owen, E. W. Roberts. Phil. Mag. J. Sci., 1936, 22, 7-th series, 146, 291.
3. D. A. Edwards, W. E. Wallace, R. S. Craig. J. Amer. Ch. Soc., 1952, 74, 5256—5261.
4. H. Diesselhorst. Abh. phys. techn. Reichsanst., 1900, 3, 209.
5. J. Johnston, L. H. Adams. J. Amer. Ch. Soc., 1912, 34, 563.
6. G. W. A. Kahlbaum, E. Sturm. Z. anorg. Ch., 1905, 46, 217.
7. G. W. A. Kahlbaum, K. Roth, P. Sidler. Z. anorg. Ch., 1902, 29, 177.
8. A. C. Egerton. Lee. Proc. Roy. Soc., 1923, A, 103, 487.
9. W. Herz. Z. anorg. Ch., 1919, 105, 171.
10. G. Vicentini, O. Omodei. Atti Accad. Torino, 1887, 23, 8.

11. Y. Matsuyama. Sci. Rep. Tohoku, 1929, 18, 20.
12. T. R. Hogness. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 43, 1624.
13. M. Arpin. Int. Z. Metallogr., 1914, 5, 142.
14. F. Sauerwald. Z. anorg. Chem., 1926, 153, 321.
15. E. H. McLaren. Canad. J. Phys., 1957, 35, 9, 1086—1106.
16. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский и Г. П. Шаховской. ДАН СССР, 1956, 109, 3, 519—520.
17. J. Johnston, L. H. Adams. Z. anorg. Ch., 1911, 72, 11.
18. Ю. А. Клячко. Заводская лаборатория, 1937, т. 6, 1376.
19. R. W. Millar. Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 34.
20. O. Ruff, B. Bergdahl. Z. anorg. Ch., 1919, 106, 76.
21. C. Barus. Phil. Mag., 1890, 5, 29, 150.
22. H. Braune. Z. anorg. Ch., 1920, 111, 109.
23. A. C. Egerton. Phil. Mag., 1915, 6, 33, 33.
24. M. F. Fogler, W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 2087.
25. K. Bennewitz. Ann. Phys., 1919, 59, 193.
26. T. Richards. Met. calcul, 1906, 1, 71.
27. T. Richards. Electroch. Met. Ind., 1908, 6, 250—252.
28. H. L. Johnston. Ind. Eng. Chem., 1917, 9, 876.
29. A. C. Egerton, F. V. Raleigh. J. Ch. Soc., 1923, 123, 3024.
30. E. Kordes, F. Roaz. Z. anorg. Ch., 1929, 181, 229.
31. C. T. Heycock, F. Lamplough. Proc. Ch. Soc., 1912, 28, 3—4.
32. Le Chatelier. Compt. rend., 1895, 121, 325.
33. M. Berthelot. Compt. rend., 1900, 131, 380.
34. F. Weber. Z. anorg. Ch., 1899, 21, 305.
35. T. Carnelly, W. C. Williams. J. Ch. Soc., 1878, 33, 287.
36. Bequerel. Ann. chim. phys., 1863, 3, 68, 49.
37. W. Mott. Trans. Amer. El. Soc., 1918, 74, 255.
38. J. A. van Liempt. Z. anorg. Ch., 1899, 21, 305.
39. Ан. Н. Несмеянов, И. А. Ильичева. ЖФХ, 1958, 2, 422.
40. R. W. Ditchburn, J. C. Gilmour. Rev. Mod. Phys., 1941, 13, 4, 310.
41. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 383.
42. L. L. Quill. Chem. Met. Mis. Mat. 1950, IV, 19B.
43. Д. Р. Стэлл. Таблицы давлений паров индивидуальных веществ. ИЛ, 1949.
44. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe. Selected Values of Chem. Thermodyn. Properties. Circ. Nat. Bur. St., 1952, 500.
45. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
46. C. Barus. Phil. Mag., 1890, (5), 29, 154.
47. A. Egerton. Phil. Mag., 1917, 6, 33, 43.
48. J. Hildebrand. J. Amer. Ch. Soc., 1918, 40, 45.
49. T. Richards. J. Frankl. Inst., 1919, 187, 592.
50. I. A. Van Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 114.
51. R. Berthelot. Compt. rend., 1902, 134, 708.
52. C. G. Maier. J. Amer. Ch. Soc., 1926, 48, 356—364.
53. C. T. Heycock, L. F. Lamplough. Chem. News, 1912, 105, 66.
54. P. L. Smith, N. M. Wolcott. Phil. Mag., 1956, 1, 9, 854.
55. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, А. Г. Сенцова, В. И. Анваер. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
56. R. S. Craig, C. A. Krier, L. W. Coffer, E. A. Bates, W. E. Wallace. J. Am. Ch. Soc., 1954, 76, I, 238.
57. E. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 1914, A, 90, 557.
58. W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 1413.

59. U. Behn. Ann. Phys., 1900, (4), 1, 257.
60. E. Griffiths. Phil. Trans., 1914, A, 214, 335.
61. J. Deuss. Vierteljahr naturw. Ges. Zurich., 1911, 56, 15.
62. A. Naccari. Atti Accad. Torino, 1888, 23, 107.
63. F. Wüst, A. Meuthen, R. Durrer. Forschungsarb. Ingenieurwesen, 1918, 204.
64. Lorenz. Wied. Ann., 1881, 13, 445.
65. C. J. Burton, W. Marshall. Proc. Roy. Soc., 1891, 50, 130.
66. Weber. Vierteljahr naturw. Ges. Zurich, 1880, 25, 184.
67. W. Gaede. Phys. Z., 1902, 4, 105.
68. W. Jaeger, H. Diesselhorst. Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichs., 1900.
69. A. Magnus. Habilitätsch. Tübingen, 1910.
70. G. W. Kahlbaum. Z. anorg. Ch., 1902, 29, 288.
71. W. G. Saba, K. F. Sterrett, R. S. Craig, W. E. Wallace. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 14, 3637.
72. Voigt. Wied. Ann., 1893, 49, 709.
73. S. Umino. Sci. Rep. Tohoku, 1926, 15, 603.
74. Lange, F. Simon. Z. Phys. Ch., 1928, 134, 374.
75. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, A, 89, 1681.
76. R. Ewald. Ann. Phys., 1914, 4, 44, 1213.
77. F. Streintz. Ann. Phys., 1902, 4, 8, 847.
78. G. Marshall. Z. Elch., 1911, 17, 341.
79. T. Richards. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 414.
80. Regnault. Pogg. Ann., 1841, 53, 88.
81. Kopp. Lieb. Ann., 1855, 76, 291.
82. Bunsen. Pogg. Ann., 1870, 141, 25.
83. J. V. Braune. Z. anorg. Ch., 1920, 111, 130.
84. F. Wüst, A. Meuthen, R. Durrer. Forschungsarb. Ingenieurw. Ver., H. 204, 1918.
85. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1934, 371; 1935, 383.
86. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
87. C. C. Maier. J. Amer. Ch. Soc., 1926, 48, 356—364.
88. A. Naccari. Gazz. chim. ital., 1888, 18, 13.
89. E. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 1913, A88, 556.
90. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. 3. ОНТИ, 1934, стр. 293.
91. Б. Н. Самойлов. ДАН СССР, 1953, 86, 2, 281.
92. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 394.
93. T. M. Srinivasan. Proc. Indian Acad. Sci., 1959, 49, 61—65.
94. Pearson. Ann. chim. phys., 1949, 3, 27, 252.
95. Richards. Chem. News., 1897, 75, 278.
96. J. Johnston, L. H. Adams. Z. anorg. Ch., 1911, 72, 111.
97. I. D. Roos. Z. anorg. Ch., 1916, 94, 329.
98. W. F. Roeser. J. Res. natl. Bur. Stand., 1929, 3, 343.
99. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.
100. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York, 1936.
101. L. Quill. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Division IV—Plutonium Project Record, 19 B, 1950.
102. O. Kubaschewski. Z. Elektr. ang. Phys. Ch., 1950, 54, 1, 278—288.
103. W. Oelsan, K. H. Rieskamp, O. Oelsen. Archiv für Eisenhüttenwesen, 1955, 26, 253—266.
104. J. Tate. Dissertation Berlin, 1914.
105. I. P. V. Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 114.
106. A. Egerton. Phil. Mag., 1920, 39, 17.

107. Sutherland. Phil. Mag., 1898, 46, 345.
108. I. Traube. Ber., 1908, 31, 1562.
109. R. Forcrand. Compt. rend., 1913, 156, 1648.
110. J. Johnson. Ind. Eng. Ch., 1917, 9, 876.
111. J. Hildebrand. J. Amer. Ch. Soc., 1918, 40, 17.
112. F. S. Mortimer. J. Amer. Ch. Soc., 1922, 44, 1429.
113. M. F. Fogler, W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 2088.
114. A. Eucken. Metallwirtsch., 1936, 15, 27—63.
115. A. T. Aldred, J. D. Filby, J. N. Pratt. Trans. Far. Soc., 1959, 55, 12, 2030.
116. W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 35, 1913, 473.
117. R. C. Tolman. J. Amer. Ch. Soc., 1920, 42, 1185.
118. C. N. Lewis. J. Amer. Ch. Soc., 1922, 44, 1008.
119. A. Ditte. Compt. rend., 1871, 72, 858.
120. W. Mixter. Z. anorg. Ch., 1913, 83, 112.
121. P. Damm, P. Krafft. Ber., 1907, 40, 4775.
122. F. O. Doeltz, C. A. Graumann. Met., 1906, 3, 216—406.
123. E. I. Kohlmeier. Met. Erz., 1929, 26, 62.
124. J. Feiser. Met. Erz., 1929, 26, 269.
125. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
126. Л. Ф. Береславцева. Труды Северо-Кавказского горно-металлургического института, вып. II, Орджоникидзе, 1954, 181—193.
127. Millar. J. Amer. Ch. Soc., 1928, 50, 2653.
128. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1941, 434.
129. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 477, 1950.
130. Müller, Erzbach. Lieb. Ann., 1880, 210, 196.
131. Verhandl. deut. physik. Ges., 1912, 14, 1032—1034.
132. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements, Advances in Chemistry Series, 18, N. W., Washington, 1956.
133. W. Mixter, Sill. J., 1913, 4, 36, 5.
134. J. E. Moose, S. W. Parr. J. Amer. Ch. Soc. 1924, 46.
135. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1—76.
136. И. А. Маколкин. ЖФХ, 1942, 16, вып. 1—2, 14—16.
137. A. Mah. J. Amer. Ch. Soc., 1954, 76, 13, 3363—3365.
138. E. Tiede, A. Schleede. Ber., 1920, 53, 1717.
139. W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1908, 59, 278.
140. P. Damm, P. Krafft. Ber., 1907, 40, 4777.
141. Б. К. Веселовский. ЖПХ, 1942, 15, № 6, 422.
142. А. Д. Погорелый. ЖФХ, 1948, 22, № 6, 740.
143. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 13, 59.
144. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
145. И. А. Маколкин. ЖФХ, 1940, 14, вып. 3, 429.
146. А. Ф. Капустинский, И. А. Коршунов. ЖФХ, 1938, 11, вып. 2, 213.
147. А. Ф. Капустинский, И. А. Коршунов. Acta physicochimica, URSS, 1939, 10, № 2, 259.
148. И. А. Коршунов. Уч. зап. Горьк. гос. университета, 1939, 7, 48.
149. J. Thomsen. Therm. Unters., 1906, 252.
150. W. Mixter, Sill. J., 1913, 4, 36, 55.
151. Landolt-Börnstein Tabellen, Sechste Auflage, Band I, Teil 1, Springer—Verlag, Berlin, 1950.
152. Bödecker. Die Bezieh. Zwischen Dichte u. Zusammensetzung fest u. liquid Stoffen, 1860.
153. Clarke. Amer. J. Sci., 1878, 3, 16, 202.
154. Clarke. Chem. News., 1884, 48, 3.

155. G. P. Baxter. Hitres. J. Amer. Ch. Soc., 1904, 31, 22.
156. A. H. Aten. Z. phys. Ch., 1910, 73, 590.
157. R. Lorenz, H. Frei, A. Jabs. Z. phys. Ch., 1908, 61, 468.
158. Weber. Z. anorg. Ch., 1899, 21, 344.
159. E. Hochmeister. Z. anorg. Ch., 1920, 109, 153.
160. C. G. Maier. U. S. Bur. Min. Techn. Pap., 1925, 360.
161. Д. Н. Тарасенков, Г. В. Скулкова. ЖОХ, 1937, 7, 12, 1721—1728.
162. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Д. Н. Тарасенков. Термодинамические исследования в области цветной металлургии. Основные труды Гинцветмета за 1930—1934 гг., 1937, стр. 90.
163. J. Z. Barton, H. Bloom. J. Phys. Ch., 1956, 60, 10, 1413—1416.
164. H. Bloom, B. J. Welch. J. Phys. Ch., 1958, 62, 12, 1594—1595.
165. Helmreich. Dissertation. Erlangen, 1903.
166. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников. Редкие металлы, 1935, № 4, стр. 35—38.
167. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloriden. Verlag Technik, Berlin, 1953.
168. Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков. ЖФХ, 1959, 33, вып. 7, 1575.
169. J. Thomsen. Therm., Unters, 1906, 247.
170. R. Perrot. J. Amer. Ch. Soc., 1921, 43, 484.
171. R. Lorenz, M. Fox. Z. phys. ch., 1908, 63, 121.
172. T. W. Richards, A. W. Rowe. J. Amer. Ch. Soc., 1910, 32, 1176.
173. G. N. Lewis, M. Randall. Thermodynamics and the free energy of chemical substances, 1923.
174. G. Hevesy, E. Löwenstein. Z. anorg. Ch., 1930, 187, 266—72.
175. H. Eitel, N. A. Lange. Z. anorg. ch., 1928, 171, 168.
176. Г. Г. Уразов, А. Е. Карнаухов. ДАН СССР, Новая серия, 1954, 96, № 3, 535—538.
177. Е. А. Укше, Н. Г. Букун. Успехи химии, 1961, 30, № 2, 243—273.
178. Schröder. J. prakt. ch., 1879, 2, 19, 290.
179. De Schulten. Compt. rend., 1888, 107, 405.
180. H. C. Perdul, G. A. Hullet. J. phys. Chem., 1911, 15, 160.
181. O. Ruff, W. Plate. Ber., 1903, 36, 2363.
182. Г. В. Максимова. ЖНХ, 1959, 4, № 3, 506. С. Д. Шаргородский. Укр. хим. журн., 1949, 15, 3, 332.
183. M. N. Papadopoulos, W. F. Giaugue. J. Amer. Ch. Soc., 1955, 77, 10, 2740—2744.
184. J. Thomsen. Therm. Unters, 1883, 1, 135.
185. Berthelot. Thermochimie, 1897, 2, 309.
186. H. O. Hofman, W. Wanjukow. Eng. Min. J., 1912, 77, 889.
187. А. Л. Цефт. Труды Иркутского горно-металлургического института, серия металлургическая, 1955, вып. 7, стр. 3—25.
188. Schreder. Dichtigkeitsmessen, 1879.
189. De Schulten. Bull. Chim., 1897, 20, 195.
190. K. K. Kelley, C. T. Anderson. U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 384.
191. F. Saegusa. Ch. Abstr., 10478d, 1950.
192. J. Thomsen. Therm. Nuters, 1906, 256.
193. M. Tzentnershver, L. Andrussow. Z. phys. Ch., 1924, 111, 79—97.
194. L. Andrussow. Z. phys. Ch., 1925, 115, 273.
195. A. Lehrmann, N. Spear. J. Phys. Ch., 1932, 36, 2664.
196. С. Д. Шаргородский, О. И. Шор. Укр. хим. журн., 1950, 16, 4, 426—433.
197. Müller. Lieb. Ann., 1881, 210, 196.
198. F. Glaser. Z. anorg. Ch., 1903, 36.
199. St. John. J. phys. Ch., 1929, 33, 1438—40.

200. K. Fischbeck, R. Schnaidt. Z. Elch., 1932, 38, 8B, 649.
201. F. J. Brislee. J. Amer. Ch. Soc., 1908, 93, 164.
202. Doeltz, Grauman. Met., 1902, 4, 409.
203. Mc. Johnson. Trans. Min. Eng., 1913, 1139.
204. G. Tamann, A. Ya. Sworykin. Z. anorg. Ch., 1928, 170, 62.
205. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Минеральное сырье, 1930, 6; ЖРФХО, 1931, часть химическая, т. 62, вып. 10, стр. 2283—2317.
206. H. Vanbigny. Compt. rend., 1906, 142, 577.
207. Richardson. Chem. News, 1886, 54, 297.
208. А. И. Окунев, А. К. Кирьянов, Б. И. Сергин. ДАН СССР, 1959, 125, № 1, 147—148.
209. J. Beketow, Ribalkin. Z. anorg. Ch., 1900, 13, 470.
210. R. Berthelot. Compt. rend., 1880, 91, 1029.
211. K. Jellinek, R. Uloth. Z. phys. Ch., 1926, 119, 161—201.
212. K. Jellinek, G. V. Podjaski. Z. anorg. Ch., 1928, 171, 263.
213. Е. И. Елагина, А. П. Палкин, ЖНХ, 1956, 1, вып. 5, 1042—1046.
214. Schüller. Lieb. Ann., 1853, 87, 42.
215. F. Ishikawa, T. Murooka. Bull. Inst. Phus. chem. res., Tokyo, 1930, 14, 271.

*Избранная литература по металлургии алюминия, сурьмы, магния, никеля, висмута и кадмия*

- Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Н. Н. Мурача, т. I, изд. 2, Металлургиздат, 1956.
- Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Н. Н. Мурача, т. II. Металлургиздат, 1947.
- Г. Г. Уразов, Л. Р. Эдельсон. Материалы по металлургии цветных металлов. КУБУ, 4, 1932.
- Х. К. Аветисян. Основы металлургии. Металлургиздат, 1947.
- Ф. Т. Сиско. Современная металлургия. Металлургиздат, 1946.
- Н. Н. Севрюков, Б. А. Кузьмин, Е. В. Челищев. Общая металлургия. Металлургиздат, 1954.
- Г. А. Шахов. Металлургия. Общий курс. Металлургиздат, 1948.
- Металлургия СССР (1917—1956). Под ред. И. П. Бардина, т. I. Металлургиздат, 1958.
- Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
- И. П. Кисляков. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1957.
- М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких металлов (справочник). Металлургиздат, 1964.
- И. В. Башилов. Введение в технологию редких элементов. Госхимиздат, 1932.
- А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. Металлургиздат, 1940.
- Г. А. Шахов. Металлургия тяжелых цветных металлов (медь, никель, свинец и цинк). Металлургиздат, 1945.
- Д. М. Чижилов. Металлургия тяжелых цветных металлов. Изд-во АН СССР, 1948.
- Ф. М. Лоскутов, А. А. Цейдлер. Расчеты по металлургии тяжелых металлов, изд. 2. Металлургиздат, 1963.
- А. И. Беляев. Металлургия легких металлов. Металлургиздат, 1954.
- А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. Металлургиздат, 1959.
- А. И. Беляев, М. Б. Рапопорт, Л. А. Фирсанова. Электрометаллургия алюминия. Металлургиздат, 1953.

- Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. И. Гупало, Н. А. Костюков, Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат, 1953.
- Сурьма. Сб. переводов под ред. С. М. Ельникова. ИЛ, 1954.
- Н. Сажин. Сурьма. Металлургиздат, 1941.
- Г. А. Шахов. Металлургия сурьмы. Цветметиздат, 1932.
- Х. С. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. Металлургия магния. Металлургиздат, 1960.
- Г. Г. Уразов. Металлургия никеля. изд. 2. Металлургиздат, 1953.
- А. А. Цейдлер. Металлургия никеля, изд. 2. Металлургиздат, 1947.
- В. И. Смирнов. Металлургия меди и никеля. Металлургиздат, 1950.
- А. А. Цейдлер. Металлургия меди и никеля. Металлургиздат, 1958.
- Д. М. Чижилов. Кадмий. Изд-во АН СССР, 1962.
- Е. Про. Цинк и кадмий. Гостехиздат, 1931.
- А. Н. Крестовников. Кадмий, ОНТИ, 1932.
- М. Н. Соболев. Кадмий и возможности его производства в СССР. ОНТИ, 1933.
- И. И. Дзлиев. Металлургия кадмия. Металлургиздат, 1962.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.  
3

От авторов .....

## Глава I

Термодинамические свойства алюминия  
и его важнейших соединений

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| § 1. Алюминий металлический ( $M = 26,9815$ ) .....                 | 5  |
| § 2. Окислы алюминия .....                                          | 17 |
| § 3. Сернистый алюминий $Al_2S_3$ ( $M = 150,155$ ) .....           | 37 |
| § 4. Галогениды алюминия .....                                      | 38 |
| § 5. Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3$ ( $M = 342,1478$ ) .....   | 65 |
| § 6. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования ..... | 67 |

## Глава II

## Термодинамические свойства сурьмы и ее важнейших соединений

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| § 7. Сурьма металлическая ( $M = 121,75$ ) .....                     | 73  |
| § 8. Окислы сурьмы .....                                             | 89  |
| § 9. Сульфиды сурьмы .....                                           | 104 |
| § 10. Галогениды сурьмы .....                                        | 112 |
| § 11. Сернокислая сурьма $Sb_2(SO_4)_3$ ( $M = 531,68$ ) .....       | 122 |
| § 12. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования ..... | 123 |

## Глава III

Термодинамические свойства магния  
и его важнейших соединений

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| § 13. Магний металлический ( $M = 24,312$ ) .....                    | 127 |
| § 14. Окись магния $MgO$ ( $M = 40,311$ ) .....                      | 158 |
| § 15. Сернистый магний $MgS$ ( $M = 56,376$ ) .....                  | 172 |
| § 16. Сернокислый магний $MgSO_4$ ( $M = 120,374$ ) .....            | 175 |
| § 17. Галогениды магния .....                                        | 182 |
| § 18. Углекислый магний $MgCO_3$ ( $M = 85,310$ ) .....              | 200 |
| § 19. Нитриды магния $Mg_3N_2$ ( $M = 100,9949$ ) .....              | 206 |
| § 20. Азотнокислый магний $Mg(NO_3)_2$ ( $M = 148,322$ ) .....       | 210 |
| § 21. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования ..... | 211 |

## Глава IV

## Термодинамические свойства никеля и его важнейших соединений

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| § 22. Никель металлический ( $M = 58,71$ ) .....          | 222 |
| § 23. Закись никеля $NiO$ ( $M = 74,71$ ) .....           | 243 |
| § 24. Сульфиды никеля .....                               | 249 |
| § 25. Хлористый никель $NiCl_2$ ( $M = 129,62$ ) .....    | 252 |
| § 26. Сернокислый никель $NiSO_4$ ( $M = 154,771$ ) ..... | 258 |
| § 27. Карбонил никеля $Ni(CO)_4$ ( $M = 170,75$ ) .....   | 259 |
| § 28. Реакции прямого восстановления и окисления .....    | 264 |

## Глава V

Термодинамические свойства висмута  
и его важнейших соединений

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| § 29. Висмут металлический ( $M = 208,980$ ) .....     | 281 |
| § 30. Окислы висмута .....                             | 307 |
| § 31. Сульфиды висмута .....                           | 317 |
| § 32. Хлориды висмута .....                            | 322 |
| § 33. Реакции прямого восстановления и окисления ..... | 331 |

## Глава VI

Термодинамические свойства кадмия  
и его важнейших соединений

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| § 34. Кадмий металлический ( $M = 112,40$ ) .....        | 337 |
| § 35. Окись кадмия $CdO$ ( $M = 128,40$ ) .....          | 360 |
| § 36. Сернистый кадмий $CdS$ ( $M = 144,46$ ) .....      | 364 |
| § 37. Хлориды кадмия .....                               | 368 |
| § 38. Сернокислый кадмий $CdSO_4$ ( $M = 208,46$ ) ..... | 376 |
| § 39. Карбонат кадмия $CdCO_3$ ( $M = 173,31$ ) .....    | 381 |
| § 40. Реакции прямого восстановления и окисления .....   | 385 |
| Литература .....                                         | 391 |

Авторы  
 ГЕРАСИМОВ Яков Иванович  
 КРЕСТОВНИКОВ Александр Николаевич  
 ШАХОВ Алексей Сергеевич

Редактор издательства О. М. Камаева  
 Технический редактор Л. В. Добужинская

Сдано в производство 8/V 1965 г.  
 Подписано в печать 23/X 1965 г.  
 Бумага 60 × 90<sup>1/16</sup> — 13,38 бум. л. 26,75 печ. л.  
 Уч.-изд. л. 26,74  
 Заказ 1285 Изд. № 2110  
 Т-11686 Тираж 3760 Цена 1 р. 54 к.  
 Сводный темплан химической литературы 1965 г. п. 4

Издательство «Металлургия»  
 Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14  
 Экспериментальная типография ВНИИПП  
 Государственного комитета Совета Министров СССР  
 по печати  
 Москва И-51, Цветной бульвар, 30

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка                       | Напечатано                    | Должно быть                     |
|------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 19   | Табл. 21, графа 4, 4 и 5 сн. | 37000<br>36500                | 36500<br>37000                  |
| 21   | Табл. 26, графа 2, 14 сн.    | 68,944                        | 58,944                          |
| 22   | Табл. 27, графа 2, 10 сн.    | 45,866                        | 55,866                          |
| 104  | 5 сн.                        | $Sb_2S_2$                     | $Sb_2S_3$                       |
| 268  | Табл. 303, графа 5           | $K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO}}$ | $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ |
| 331  | 8 сн.                        | $Bi_2P_3$                     | $Bi_2O_3$                       |

Заказ 1285