

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

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

III

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ • 1963

25.6.68

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ III

Термодинамика вольфрама,
молибдена, титана, циркония, ниобия,
тантала и их важнейших соединений

СПРАВОЧНОЕ РУКОВОДСТВО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1963

В составлении III тома принимали участие:
по вольфраму, молибдену, титану, цирконию
— ассистент А. Л. ЛОМОВ,
по ниобию и танталу
— аспирант В. И. ЛАВРЕНТЬЕВ.

АННОТАЦИЯ

В третий том включен справочный материал по термодинамическим свойствам вольфрама, молибдена, титана, циркония, ниобия и тантала.

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

ОТ АВТОРОВ

В период между выпуском II и III томов настоящего справочника XXII съездом КПСС была принята новая Программа Коммунистической партии Советского Союза, в которой намечено особенно ускорить производство легких, цветных и редких металлов.

Решению этой задачи должно способствовать издание справочной литературы, освещающей как технологию производства, так и свойства этих металлов.

В третьем томе справочника помещены данные по термодинамическим свойствам вольфрама, молибдена, титана, циркония, ниобия и тантала.

В составлении третьего тома принимали участие А. Л. Ломов (вольфрам, молибден, титан и цирконий) и В. И. Лаврентьев (ниобий и тантал).

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 ВОЛЬФРАМА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. ВОЛЬФРАМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 183,92$)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Изотопы вольфрама. В природе найдено пять изотопов вольфрама по данным Астона [1], Ландольт — Бернштейна [2].

Массовые числа . . .	180	182	183	184	186
Содержание, % . . .	0,16	26,35	14,32	30,68	28,49

Атомный объем вольфрама. Атомный объем вольфрама приведен в табл. 1.

Таблица 1

АТОМНЫЙ ОБЪЕМ ВОЛЬФРАМА

Атомный объем	Метод определения	Год	Автор	Литера- турный источник
9,57	Рентгенографический	1926	Барт	[3]
9,53	Рентгенографический	1928	Беккер	[4]
9,59	Рассчитано из атомного веса 184,0 и плотности 19,2	1930	Бильц	[5]

Аллотропия вольфрама. Существуют две формы вольфрама: α и β . β -форма образуется при восстановлении WO_3 сухим водородом ниже 630° . Точка перехода $\alpha-W \rightarrow \beta-W$ лежит около 630° .

Кристаллическая структура вольфрама. α -вольфрам обладает кубической кристаллической структурой типа A2. Пространственная группа O_h^2 , $a = 3,1589 \text{ \AA}$ (см. Нейбургер [6], Петч [7], Руксби [8] и Меллер [9]). β -вольфрам имеет кубическую кристаллическую структуру типа A15, $a = 5,04 \text{ \AA}$, пространственная группа O_h^3 . О структуре β -вольфрама см. [11] и [12].

Плотность вольфрама. Плотность вольфрама, плавленного в вакууме, по Вартенбергу [13] равна 19,0—19,2 г/см³ и по Вейсу [14] 18,72 г/см³. Финк [15] нашел, что вольфрам, пресованный из порошка и подвергнутый спеканию в электрической печи, имеет плотность 18,81 г/см³, проволока же из такого вольфрама диаметром 3,75; 0,25 и 0,38 мм имеет плотность соответственно 19,3; 19,58—19,64 и 19,86 г/см³. Плотность вольфрама в виде монокристалла равна 19,9—19,3 [17] и 19,35 г/см³ [18]. Плотность вольфрама, найденная рентгенографическим методом, равна 19,37 [16], 19,32 ± 0,02 [19], 19,32 [4], 19,295 [20] и 19,363 г/см³ [21]. Собест [21] пикнометрическим методом определил плотность вольфрама, равную 19,35 г/см³.

Плотности вольфрама, определенные более ранними исследованиями, сильно колеблются; это зависит от примесей окислов и карбидов, а также от пористости металла, применявшегося при определениях; последнее имеет большое значение, как это видно из работы Гейса и Лимпта [18], бравших для исследования штабик вольфрама, полученный спеканием при 1300° и затем подвергнутый проковке (от диаметра 3,75 мм) и протяжке. Для соответствующей степени обжатия или по тем же данным были получены значения плотности вольфрама, представленные в табл. 2.

ПЛОТНОСТЬ ВОЛЬФРАМА

Таблица 2

Диаметр, мм	Плотность, г/см ³	Диаметр, мм	Плотность, г/см ³
Кованный		Тянутый	
14,8	17,62	0,15	19,23
11,8	18,28	0,11	19,22
6,2	19,16	0,02	19,41 ± 0,04
5,0	19,19	0,0125	19,28 ± 0,05
3,85	19,22		

Термическое расширение вольфрама [22]. Термический коэффициент расширения вольфрама в интервале от 20 до 630° равен $4,4 \times 10^{-6}$; от 630 до 1340° $5,1 \times 10^{-6}$; от 1340 до 2150° $6,2 \times 10^{-6}$.

Температура плавления вольфрама. Температуру плавления вольфрама может быть измерена только оптическими методами. В табл. 3 приведены данные различных авторов с указанием принятых ими констант лучеиспускания C_2 .

Таблица 3

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА [23]

C_2	Температура плавления, °C	Год	Автор
14600	3200 } 3080 }	1960	Вайднер, Бургес
14600	2900	1910	Вартенберг
14500	2974 } 3027 }	1911	Форзит
14200	3100 ± 60	1912	Пирани, Мейер
14800	3267 ± 30	1916	Лэнгмюр
14600	3357	1916	Вортинг

Вортинг [24], используя свои данные и данные указанных в табл. 3 авторов, кроме Вайднера и Бургеса, пересчитал температуру плавления вольфрама для константы лучеиспускания C_2 , равной 14350 и 14300. Результаты пересчета приведены в табл. 4.

Таблица 4

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА, °C

Константа лучеиспускания C_2		Автор
14350	14300	
3348 3521 3593 3614 ± 30 3667 ± 20	3362 3538 3611 3636 ± 30 3690 ± 20	Вартенберг Пирани, Мейер Форзит Лэнгмюр Вортинг

В атмосфере азота при различном давлении Люккей [25] получил следующие температуры плавления вольфрама методом электродуги на вольфрамовых электродах:

Давление, ат	1	8	14	21
Температура, °C	3350	3321	3309	3289

В табл. 5 приведены значения температуры плавления вольфрама, рекомендуемые справочными изданиями:

Таблица 5

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Температура плавления, °C	Год	Автор	Литературный источник
3387	1936	Келли	[26]
3380	1956	Кубашевский, Эванс	[27]
3370	1949	Стэлл	[28]

Продолжение табл. 6

Температура плавления, °С	Год	Автор	Литературный источник
3377	1956	Стэлл и Синке	[29]
3380	1952	Россини и др.	[51]
(3655° К) 3382° С	1952	Смителс	[52]

Авторы настоящего справочного руководства отдают предпочтение температуре плавления вольфрама, предложенной Стэллом и Синке [29], т. е. 3377° С.

Давление насыщенного пара и температура кипения

Температура кипения вольфрама. Температура кипения вольфрама, вычисленная из кривых давления пара, дана в табл. 6.

Таблица 6

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Температура кипения, °К	Год	Автор	Литературный источник
5110	1913	Лэнгмюр	[30]
5105	1920	Лимпт	[31]
5222	1925	Цвиккер	[32]
6970	1927	Джонс, Лэнгмюр, Маккей	[33]

Кубышевский и Эванс [27] для температуры кипения вольфрама рекомендуют приближенное число 5400°, Келли [34] — 6203° К, Стэлл и Синке [29] — 5800° К.

Давление насыщенного пара вольфрама. Величины давления пара вольфрама приведены в табл. 7 (по Цвиккеру [32]).

Таблица 7

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОЛЬФРАМА [32]

Температура, °К	Давление пара P, мм рт. ст.	Температура, °К	Давление пара P, мм рт. ст.	Температура, °К	Давление пара P, мм рт. ст.
1927	$100 \cdot 10^{-15}$	2504	$51 \cdot 10^{-9}$	3049	$130 \cdot 10^{-6}$
2093	$9,5 \cdot 10^{-12}$	2642	$430 \cdot 10^{-9}$	3287	$1,74 \cdot 10^{-3}$
2220	$246 \cdot 10^{-12}$	2831	$8,3 \cdot 10^{-6}$	3426	$6,5 \cdot 10^{-3}$
2331	$2 \cdot 10^{-9}$				

Давление насыщенного пара вольфрама по Лэнгмюру [35]:

Температура, °К	2500	2700	2900	3100
Давление пара P, мм рт. ст.	$2,94 \cdot 10^{-7}$	$6,95 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$

Давление пара рассчитано из скорости испарения в вакууме, на основании потери в весе накаливаемой вольфрамовой проволоки.

Данные Лэнгмюра [35] были скорректированы позднее им самим совместно с Джонсом и Маккеем [33], кроме того, мм рт. ст. были переведены в бары.

В табл. 8 приводятся результаты такого пересчета.

Таблица 8

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОЛЬФРАМА (Лэнгмюр, Джонс и Маккей [33, 35])

Температура, °К	Давление пара P, бары	Температура, °К	Давление пара P, бары	Температура, °К	Давление пара P, бары
1200	$1,88 \cdot 10^{-22}$	3000	$9,09 \cdot 10^{-2}$	5000	$1,2 \cdot 10^4$
1500	$2,86 \cdot 10^{-15}$	3300	1,55	5400	$3,9 \cdot 10^4$
1700	$2,89 \cdot 10^{-12}$	3500	7,55	5600	$6,8 \cdot 10^4$
2000	$1,32 \cdot 10^{-8}$	3655	23,3	6000	$1,7 \cdot 10^5$
2300	$6,32 \cdot 10^{-6}$	3800	58	6400	$3,8 \cdot 10^5$
2500	$1,71 \cdot 10^{-4}$	4200	$51 \cdot 10^3$	6800	$8,8 \cdot 10^5$
2700	$2,77 \cdot 10^{-3}$	4600	$2,9 \cdot 10^3$	6970	$1,0 \cdot 10^6$

Для зависимости давления пара вольфрама от температуры Лэнгмюр составил следующее уравнение:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 15,502 - \frac{47444}{T} - 0,9 \lg T.$$

Лимпт [31] для величин давления пара вольфрама, полученных Лэнгмюром, вывел уравнение

$$\lg P (\text{атм}) = - \frac{46440}{T} + 9,15.$$

Давление пара жидкого вольфрама в интервале 3820—5920° К по Келли [34]

Температура, °К	3820	4210	4710	5350	5660	5920	6200
Давление пара, атм	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1,00

Давление пара жидкого вольфрама по Стэллу [28]

Температура, °С	3990	4337	4507	4690	4886	5007	5168	5403	5666	5927
Давление пара, мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Для зависимости давления пара вольфрама от температуры Кубашевский и Эванс [27] рекомендуют уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{42000}{T} - 0,146 \lg T - 0,164 \cdot 10^{-3} T + 9,84,$$

справедливое в интервале от 2000 до 3500°.

Наибольшего внимания заслуживают данные Стэлла [29], поскольку они отобраны из данных ряда исследователей. Для давления пара твердого вольфрама авторы справочного руководства рекомендуют уравнение из монографии Кубашевского и Эванса [27].

Теплоемкость, изменение теплоемкости при испарении, возгонке, теплота, энтропия и изобарный потенциал плавления, кипения и возгонки

Теплоемкость вольфрама. Средняя удельная теплоемкость вольфрама приведена в табл. 9.

Таблица 9
СРЕДНЯЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА

Интервалы температуры, °С	Средняя удельная теплоемкость кал/г·град	Год	Автор	Литературный источник
—185 до +20	0,0357	1907	Нордмайер, Бернулли	[36]
—252 до —196	0,0095	1913	Дьюар	[37]
0—20	0,0320	1932	Егер, Розебум	[38]
15—93	0,0340	1901	Дефак, Гюшар	[39]
19—100	0,0358	1910	Вейс, Штиммельмейер	[40]
15—258	0,0366	1901	Дефак, Гюшар	[39]
15—423	0,0375			
2095—2212	0,0479	1922	Смит, Билтер	[41]
2102—2202	0,045	1925	Бокштальер	[42]

В табл. 10 приведены результаты вычислений средней удельной теплоемкости твердого вольфрама в интервале от 19,7 до 500,3° К по экспериментальным данным, полученным Бронсоном, Чисхольмом и Доккертти [43] калориметрическим методом при температуре опыта 28°. Эти рассчитанные данные находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными.

СРЕДНЯЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА Таблица 10

Температура °К	Средняя удельная теплоемкость кал/г·град	Температура °К	Средняя удельная теплоемкость кал/г·град	Температура °К	Средняя удельная теплоемкость кал/г·град
19,7	0,03120	133,5	0,03209	287,8	0,03263
30,2	0,03136	140,6	0,03212	288,8	0,03264
54,5	0,03171	142,7	0,03213	312,3	0,03270
64,8	0,03176	145,9	0,03214	317,5	0,03272
66,2	0,03177	151,5	0,03216	336,4	0,03277
66,3	0,03177	164,9	0,03221	372,3	0,03287
68,9	0,03179	183,4	0,03229	417,2	0,03299
71,1	0,03180	185,6	0,03230	420,3	0,03300
75,6	0,03182	200,3	0,03235	421,1	0,03300
76,3	0,03182	206,4	0,03237	422,0	0,03301
92,1	0,03190	216,5	0,03241	444,4	0,03305
98,1	0,03193	238,8	0,03248	469,0	0,03312
110,4	0,03199	286,7	0,03263	500,3	0,03319

Истинная удельная теплоемкость вольфрама по данным различных исследователей приведена в табл. 11.

ИСТИННАЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА Таблица 11

Температура		Истинная удельная теплоемкость кал/г·град	Год	Автор	Литературный источник
°С	°К				
340	—	0,033	1912	Пирани	[44]
1000	—	0,036	1912		
1350	—	0,041	1912		
—247,1	—	0,00116	1924	Ланге	[45]
—234,3	—	0,00408	1924		
—218,4	—	0,0098	1924		
—182,0	—	0,0198	1924		
0	—	0,0368	1926	Магнус, Данц	[46]
450	—	0,0394	1926		
900	—	0,0420	1926		
100	—	0,03215	1928	Гейс, Лимпт.	[47]
—	100	0,0205	1928		
—	200	0,0288	1928	Цвиккер	[48]
—	300	0,0321	1928		
—	600	0,0339	1928		
—	900	0,0357	1928		
0	—	0,03199	1930	Егер, Розебум	[49]
100	—	0,03247	1930		
300	—	0,03343	1930		
500	—	0,03438	1930		
700	—	0,03533	1930		
900	—	0,03626	1930		
1100	—	0,03718	1930		
1300	—	0,03809	1930		
1500	—	0,03900	1930		
1600	—	0,03935	1930		

Средняя и истинная атомные теплоемкости вольфрама приведены в табл. 12 и 13.

Таблица 12

СРЕДНЯЯ АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА

Температура, °C	Средняя атомная теплоемкость кал/г·атом·град	Год	Автор	Литературный источник
—253 до —196	1,75	1913	Дьюар	[37]
—185 до + 20	6,57	1907	Нордмайер, Бернули	[36]
15—93	6,26	1901	Дефак, Гюшар	[39]
14—423	6,90	1901	Дефак, Гюшар	[39]
2095—2212	8,75	1922	Смит, Билгер	[41]
2102—2202	8,3	1925	Бокштальер	[42]
0—20	5,89	1930	Егер, Розебум	[49]

Таблица 13

ИСТИННАЯ АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМА

Температура		Истинная атомная теплоемкость кал/г·атом·град		Год	Автор	Литературный источник
°C	°K	C_P	C_V			
—247,1	—	0,21	—	1924	Ланге	[45]
—234,3	—	0,75	—	1924		
—218,4	—	1,8	—	1924		
—182,0	—	3,6	—	1924		
0	—	6,78	—	1926	Магнус, Данц	[46]
450	—	7,25	—	1926		
900	—	7,72	—	1926		
340	—	6,1	—	1912	Пирани	[44]
1000	—	6,6	—	1912		
1350	—	7,5	—	1912	Гейс, Лимпт	[47]
100	—	5,915	—	1928		
—	100	3,77	3,77	1928	Цвиккер	[48]
—	200	5,32	5,30			
—	300	5,90	5,87			
—	600	6,23	6,15			
—	900	6,57	6,44			
100	—	5,885	—	1930	Егер, Розебум	[49]
300	—	6,150	—			
500	—	6,325	—			
700	—	6,500	—			
900	—	6,670	—			
1100	—	6,840	—			
1300	—	7,010	—			
1500	—	7,175	—			
1600	—	7,240	—			

Ниже даны рекомендуемые Келли [50] теплоемкости твердого вольфрама при низких температурах.

Температура, °K 10 25 50 100 150 200 298,1
Теплоемкость, C_P кал/г·атом·град (0,02) 0,21 1,47 3,90 5,00 5,51 5,97

В табл. 14 приведены теплоемкости твердого вольфрама и вольфрама в состоянии идеального моноатомного газа в пределах 288—300° K по данным Стэлла и Синке [29].

Таблица 14

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА [29]

Температура, °K	Теплоемкость C_P кал/град·г·атом		Температура, °K	Теплоемкость C_P кал/град·г·атом		Температура, °K	Теплоемкость C_P кал/град·г·атом	
	твердый вольфрам	газооб- разный вольфрам		твердый вольфрам	газооб- разный вольфрам		твердый вольфрам	газооб- разный вольфрам
298	5,92	5,09	1200	6,67	9,79	2200	7,49	7,50
300	5,92	5,10	1300	6,75	9,57	2300	7,58	7,38
400	6,00	5,54	1400	6,83	9,30	2400	7,66	7,29
500	6,09	6,30	1500	6,91	9,01	2500	7,74	7,23
600	6,17	7,25	1600	7,00	8,72	2600	7,82	7,18
700	6,25	8,22	1700	7,08	8,45	2700	7,91	7,15
800	6,34	9,03	1800	7,16	8,21	2800	7,99	7,13
900	6,42	9,58	1900	7,24	7,99	2900	8,07	7,14
1000	6,50	9,86	2000	7,33	7,80	3000	8,15	7,15
1100	6,58	9,90	2100	7,41	7,63			

По Россини и др. [51] стандартная теплоемкость твердого и жидкого вольфрама равна соответственно 5,97 и 5,0903 кал/моль·град. Эти значения очень близки к значениям теплоемкости по Стэлли и Синке [29] и по Келли [50].

Температурная зависимость теплоемкости вольфрама. Для удельной и атомной теплоемкости при температурах от 100 до 900° Магнус и Гольцман [53] вывели следующие уравнения:

$$C_P = 0,032036 + 0,045292 \cdot 10^{-4}t,$$

$$C_P = 5,8547 + 8,338 \cdot 10^{-4}t.$$

Для тех же теплоемкостей от 0° Егер и Розебум [49] дают уравнения:

$$C_P = 0,03199 + 0,04848 \cdot 10^{-4}t - 0,1174 \cdot 10^{-9}t^2,$$

$$C_P = 5,8861 + 8,9204 \cdot 10^{-4}t - 2,16 \cdot 10^{-8}t^2.$$

Келли [54] рекомендует пользоваться следующим уравне-

нием молекулярной теплоемкости в интервале температур от 298 до 2000° К:

$$C_p = 5,74 + 0,76 \cdot 10^{-3} T.$$

Это уравнение можно использовать в расчетах, поскольку оно по сравнению с уравнениями Магнуса и Гольцмана [53] и Егера и Розенбума [49] более точно.

Теплота плавления вольфрама. Данные Лимпта [31] и Джонсона, Лэнгмюра и Маккея [33] по теплоте плавления вольфрама, найденной экспериментально, сильно расходятся между собой: по [31] $L_{пл} = 1000-5000$ кал/г-атом, по [33] 11200 кал/г-атом.

Очень близкие значения для теплоты плавления вольфрама рекомендуют Келли [55] (8420 кал/г-атом) и Кубашевский и Эванс [27] (8400 кал/г-атом); Стэлл и Синке [29] рекомендуют ту же величину, что Келли [55]. Авторы справочного руководства рекомендуют теплоту плавления вольфрама по Стэллу и Синке [29], т. е. 8420 кал/г-атом.

Энтропия плавления вольфрама. При $T_{пл} = 3660^\circ \text{К}$ $\Delta S_{пл} = 2,3$ кал/град·г-атом.

Теплоемкость при испарении вольфрама. Изменение теплоемкости при испарении вольфрама равно [34] $\Delta C_p = -4,0$ кал/град·г-атом.

Теплота испарения вольфрама. В табл. 15 приведены значения теплоты испарения вольфрама, определявшейся экспериментально рядом исследователей.

Таблица 15
ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Температура, °С	Теплота испарения кал/г-атом	Год	Автор	Литературный источник
-273	217800	1913	Лэнгмюр	[30]
-273	221000	1925	Цвиккер	[32]
-273	191800	1927	Джонс, Лэнгмюр, Маккей	[33]
Комнатная	223900	1914	Винтернитц	[56]
Точка кипения	211500	1920	Лимпт	[31]
2400	190000	1925	Беккер	[57]

В табл. 16 даны рекомендуемые значения теплоты испарения вольфрама, отнесенные либо к комнатной температуре, либо к температуре кипения вольфрама.

Таблица 16
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Температура °С	Теплота испарения кал/г-атом	Год	Автор	Литературный источник
25	199638	1935	Келли	[34]
5929	176018			
5400	183000	1956	Кубашевский, Эванс Стэлл и Синке	[27]
—	191000	1956		[28]

Для зависимости теплоты испарения от температуры Лэнгмюр [30] составил следующее уравнение:

$$L_{исп} (\text{кал/г-атом}) = 217800 - 1,8T.$$

По Келли [34] эта зависимость выражается уравнением:

$$L_{исп} (\text{кал/г-атом}) = 200830 - 4,0T.$$

Энтропия испарения вольфрама [34]. При $T_{кип} = 6203^\circ \text{К}$ $\Delta S_{исп} = 28,4$ кал/град·г-атом.

Изобарный потенциал испарения вольфрама. Изобарный потенциал испарения вольфрама равен $\Delta Z_{298}^0 = 187563$ кал/г-атом. Он вычислен из уравнения

$$\Delta Z_T^0 = 200830 + 9,2T \lg T - 67,27T [34].$$

Россини и др. [51] рекомендуют $\Delta Z_{298}^0 = 191600$ кал/г-атом.

Изменение теплоемкости при возгонке вольфрама. Приняв во внимание, что $C_p = 5,65 + 0,866 \times 10^{-3} T$ для твердого вольфрама и $C_p = 4,97$ для жидкого, Келли [34] для изменения теплоемкости при возгонке вольфрама получил уравнение:

$$\Delta C_p = -0,68 - 0,866 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/град·г-атом.}$$

Теплота возгонки вольфрама. Теплота возгонки вольфрама, вычисленная из уравнения

$$L_{возг} = \Delta H_T^0 = 202900 - 0,68T - 0,433 \cdot 10^{-3} T^2,$$

составляет $L_{возг} = \Delta H_T^0 = 202659$ кал/г-атом (по Келли [34]).

По Россини и др. [51], $L_{возг} = \Delta H_{298}^0 = 201,6$ ккал/г-атом. По Стэллу и Синке [29], теплота возгонки вольфрама от 298 до 3000° К изменяется в пределах, указанных в табл. 17.

Таблица 17

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ВОЛЬФРАМА

$T, ^\circ\text{K}$	$L_{\text{возг}}$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	$L_{\text{возг}}$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	$L_{\text{возг}}$ кал/г-атом
298	200000	1200	201644	2200	203095
300	199999	1300	201942	2300	203088
400	199932	1400	202206	2400	203062
500	199917	1500	202441	2500	203018
600	199980	1600	202628	2600	202958
700	200133	1700	202786	2700	202894
800	200367	1800	202909	2800	202808
900	200605	1900	202998	2900	202721
1000	200989	2000	203057	3000	202626
1100	201328	2100	203089		

Изобарный потенциал возгонки вольфрама. Изобарный потенциал возгонки вольфрама $\Delta Z_{298}^0 = 191507 \text{ кал/г-атом}$.

Для определения этой величины Келли [34] дает уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = 202900 + 1,57T \lg T + 0,433 \cdot 10^{-3}T^2 - 42,23T \text{ кал/г-атом}.$$

По Россини и др. [51], $\Delta Z_{298}^0 = 191,6 \text{ ккал/г-атом}$.

Величины изобарного потенциала возгонки твердого вольфрама в интервале температур от 298 до 3000°K представлены в табл. 18, в этой же таблице даны величины $\lg P$ [29].

Таблица 18

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОЗГОНКИ И $\lg P$ ТВЕРДОГО ВОЛЬФРАМА

Температура, °K	$\Delta Z_{\text{возг}}$, кал/г-атом	$-\lg P$	Температура, °K	$\Delta Z_{\text{возг}}$, кал/г-атом	$-\lg P$	Температура, °K	$\Delta Z_{\text{возг}}$, кал/г-атом	$-\lg P$
298	190009	139,286	1200	159368	29,027	2200	123433	12,261
300	189949	138,389	1300	155831	26,199	2300	119828	11,386
400	186608	101,966	1400	152268	23,772	2400	116206	10,581
500	183282	80,118	1500	148711	21,668	2500	112568	9,840
600	179946	65,550	1600	145124	19,822	2600	108968	9,159
700	176599	55,141	1700	141518	18,193	2700	105370	8,528
800	173215	47,324	1800	137911	16,743	2800	101728	7,939
900	169813	41,239	1900	134313	15,448	2900	98147	7,396
1000	166359	36,361	2000	130677	14,279	3000	94536	6,886
1100	162594	32,367	2100	127048	13,221			

Энтальпия, энтропия и приведенный потенциал вольфрама

Энтальпия вольфрама. Ланге [45] приводит значения энтальпии вольфрама, выраженные в джоулях. Авторами справочного руководства, использовавшими соотношение $4,1840 \text{ Дж} = 1 \text{ кал}$ (15°C), джоули переведены в калории. Данные Ланге [45], пересчитанные на калории, для температур ниже комнатной приведены ниже:

Температура, °K	50	100	150	200	250	273,1	298,1
Энтальпия, кал/г-атом*	20	161	388	652	937	1073	12,24

Энтальпии твердого вольфрама при температурах выше комнатной приведены в табл. 19 [54].

Таблица 19

ЭНТАЛЬПИЯ ВОЛЬФРАМА ПО КЕЛЛИ [54]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом
400	615	1000	4360	1600	8430
500	1220	1100	5010	1700	9130
600	1830	1200	5670	1800	9840
700	2450	1300	6340	1900	10550
800	3080	1400	7030	2000	11260
900	3710	1500	7730		

Данные по энтальпии твердого вольфрама для температурного интервала 288—2000°K определяются следующим уравнением:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 5,74T + 0,38 \cdot 10^{-3}T^2 - 1745 \text{ кал/г-атом}.$$

Точность уравнения соответствует 0,5%.

В табл. 20 даны энтальпии твердого и газообразного вольфрама, рассматриваемого как идеальный монокристаллический газ в интервале 298 ÷ 3000°K. Для твердого вольфрама $H_{298}^0 - H_0^0 = 1486 \text{ кал/г-атом}$ [29].

* Согласно Ланге [45], одна черта означает точность до $\pm 0,7 \text{ кал/г-атом}$, две черты — больше $\pm 0,7 \text{ кал/г-атом}$.

Таблица 20

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА
ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [29]

T, °K	Энтальпия $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом		T, °K	Энтальпия $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом		T, °K	Энтальпия $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом	
	твердый вольфрам	газо- образный вольфрам		твердый вольфрам	газо- образный вольфрам		твердый вольфрам	газо- образный вольфрам
298	0	0	1200	5680	7324	2200	12760	15855
300	10	9	1300	6350	8292	2300	13510	16598
400	606	538	1400	7030	9236	2400	14270	17332
500	1211	1128	1500	7710	10151	2500	15040	18058
600	1824	1804	1600	8410	11038	2600	15820	18778
700	2445	2578	1700	9110	11896	2700	16600	19494
800	3075	3442	1800	9820	12729	2800	17400	20208
900	3710	4375	1900	10540	13538	2900	18200	20921
1000	4360	5349	2000	11270	14327	3000	19010	21636
1100	5010	6338	2100	12010	15099			

Энтропия вольфрама. По Ланге [45] энтропия вольфрама в твердом состоянии при низких температурах представлена следующими цифрами:

Температура, °K	50	100	150	200	250	273,1	298,1
Энтропия, кал/г-атом*	0,58	2,41	4,23	5,76	7,07	7,58	8,10

Энтропия твердого и газообразного вольфрама, определенная экспериментально некоторыми исследователями, приведена в табл. 21.

Таблица 21

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА

Энтропия S_{298}^0 кал/град·г-атом	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый вольфрам</i>			
8,4	1917	Льюис, Гибсон	[58]
16,6	1928	Герц	[59]
8,2	1958	Десорбо	[61]
<i>Газообразный вольфрам</i>			
40,7	1920	Тольман	[62]

В табл. 22 даны значения энтропии твердого и газообразного вольфрама, рекомендуемые в справочниках.

Таблица 22

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА

Энтропия S_{298}^0 кал/моль·г-атом	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый вольфрам</i>			
8,4	1931	Меллор	[60]
8,1	1924	Ланге	[45]
$8,04 \pm 0,1$	1950	Келли	[50]
8,0	1952	Россини и др.	[51]
$8,0 \pm 0,2$	1956	Кубашевский, Эванс	[27]
<i>Газообразный вольфрам</i>			
$41,56 \pm 0,01$	1950	Келли	[50]
41,552	1952	Россини и др.	[51]

Энтропия вольфрама при высоких температурах приведена в табл. 23 [54].

Таблица 23

ЭНТРОПИЯ ВОЛЬФРАМА

Температура, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/град·моль	Температура, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/град·моль	Температура, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/град·моль
400	1,77	1000	7,46	1600	10,63
500	3,12	1100	8,08	1700	11,06
600	4,23	1200	8,65	1800	11,47
700	5,19	1300	9,19	1900	11,85
800	6,03	1400	9,70	2000	12,21
900	6,77	1500	10,18		

Стэлл и Синке [29] рекомендуют величины энтропии вольфрама, приведенные в табл. 24.

2*

* См. сноску на стр. 17.

Таблица 24

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА, кал/г-атом·град

T, °K	S _T ⁰		T, °K	S _T ⁰		T, °K	S _T ⁰	
	твердый вольфрам	газообразный вольфрам		твердый вольфрам	газообразный вольфрам		твердый вольфрам	газообразный вольфрам
298	8,04	41,55	1200	16,68	51,91	2200	20,95	57,16
300	8,08	41,58	1300	17,22	52,69	2300	21,29	57,49
400	9,79	43,10	1400	17,72	53,39	2400	21,61	57,80
500	11,14	44,41	1500	18,20	54,02	2500	21,92	58,10
600	12,25	45,64	1600	18,65	54,59	2600	22,23	58,38
700	13,21	46,83	1700	19,07	55,11	2700	22,53	58,65
800	14,05	47,99	1800	19,48	55,59	2800	22,81	58,91
900	14,80	49,08	1900	19,87	56,02	2900	23,10	59,16
1000	15,48	50,11	2000	20,24	56,43	3000	23,37	59,40
1100	16,11	51,05	2100	20,60	56,81			

Приведенный потенциал. Приведенный потенциал $\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$ для вольфрама, называемый Стэллом и Синке [29] функцией свободной энергии (изобарного потенциала), дан в табл. 25. Величины $\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$ во втором столбце относятся к твердому вольфраму, в третьем — к идеальному одноатомному газу.

Таблица 25

ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ ВОЛЬФРАМА

T, °K	$\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$		T, °K	$\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$		T, °K	$\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$	
	твердый вольфрам	газообразный вольфрам		твердый вольфрам	газообразный вольфрам		твердый вольфрам	газообразный вольфрам
298	8,04	41,55	1200	11,95	45,81	2200	15,15	49,26
300	8,05	41,55	1300	12,34	46,32	2300	15,42	50,28
400	8,28	41,76	1400	12,70	46,80	2400	15,67	50,58
500	8,72	42,16	1500	13,06	47,26	2500	15,91	50,88
600	9,21	42,64	1600	13,40	47,70	2600	16,15	51,16
700	9,72	43,16	1700	13,72	48,12	2700	16,39	51,43
800	10,21	43,69	1800	14,03	48,52	2800	16,60	51,70
900	10,68	44,23	1900	14,31	48,91	2900	16,83	51,95
1000	11,12	44,77	2000	14,61	49,27	3000	17,04	52,19
1100	11,56	45,29	2100	14,89	49,62			

§ 2. ОКИСЛЫ ВОЛЬФРАМА

В настоящее время известны следующие окислы вольфрама: WO₂, WO₃ промежуточные окислы WO_{2,72} (W₁₈O₄₉) или 13WO₃ · 5WO₂ и WO_{2,9} (W₂₀O₅₈) или 18WO₃ · 2WO₂.

Эти данные, принадлежащие Васильевой, Герасимову и Симанову [63], весьма близки к данным Глемзера и Зауэра [64], по которым в системе W—O существуют следующие соединения:

WO₃—WO_{2,95}, α-фаза,

WO_{2,92}—WO_{2,88}, β-фаза,

WO_{2,76}—WO_{2,65}, γ-фаза,

WO_{2,03}—WO₂, δ-фаза.

Размеры моноклинной ячейки для WO_{2,72} следующие: $a = 18,24 \pm 0,02 \text{ кХ}$; $b = 3,767 \pm 0,05 \text{ кХ}$; $c = 13,95 \pm 0,02 \text{ кХ}$; $\beta = 115,14^\circ \pm 0,07$.

Элементарная ячейка WO_{2,90} имеет моноклинную структуру, параметры решетки равны:

$a = 12,03 \pm 0,01 \text{ кХ}$; $b = 3,759 \pm 0,005 \text{ кХ}$; $c = 23,54 \pm 0,02 \text{ кХ}$; $\beta = 94,72^\circ \pm 0,05$ (85 [147]). Структура WO_{2,90} сходна со структурой ReO.

В этом параграфе рассматриваются физические и термодинамические свойства лишь для окислов WO₂ и WO₃. Некоторые из термодинамических характеристик промежуточных окислов вольфрама читатель найдет на стр. 53, 58.

Двуокись вольфрама WO₂ (M = 215,92)

Кристаллическая структура WO₂. Моноклинная двуокись вольфрама имеет искаженную структуру рутила. Кубашевский и Эванс [27] рекомендуют пользоваться при расчетах следующими величинами констант решетки моноклинной WO₂: $a = 5,65 \text{ Å}$; $b = 4,89 \text{ Å}$; $c = 5,55 \text{ Å}$ и $\alpha = 120^\circ 25'$.

Плотность WO₂. Плотность WO₂ по данным Гмелина [65] составляет 11,4 г/см³.

Молекулярный объем WO₂. Молекулярный объем WO₂ равен 18 см³/моль [66].

Твердость WO₂. Твердость WO₂ по данным Фридриха и Зиттига [67] равна 5,0—5,5 (шкала Мооса).

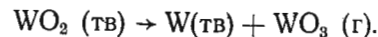
Температура плавления WO₂. Температура плавления WO₂ по данным Фридриха и Зиттига [67] составляет 1500—1600° K.

Температура кипения WO₂. Температура кипения WO₂ по исследованиям Альтертума и Корефа [68] составляет около 2000° K.

Температура возгонки WO_2 . Температура возгонки двуокиси вольфрама была исследована Велером и Бальцем [69]; они указывают, что двуокись вольфрама начинает возгоняться при 800° .

Более поздние исследования Меерсона [70] указывают на температуру 1050° , при которой происходит уже значительная возгонка WO_2 .

Брюер [71] сообщает, что двуокись вольфрама при $2125 \pm 50^\circ K$ и 1 ат диспропорционирует по уравнению:



Теплоемкость WO_2 . Герасимов с сотрудниками [63] вывел уравнение

$$C_p = 17,83 + 1,89 \cdot 10^{-3}T - 3,342 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

для двуокиси вольфрама, которое использовали для расчета стандартных термодинамических величин WO_2 . Точность уравнения $\pm 3\%$. Вывод его был проведен на основании величины $C_{p_{298}}$ для WO_2 по Вентурини [72] значений C_p для твердых тел при температуре превращения и усредненных уравнений для окислов UO_2 [73], VO_2 [27] и ThO_2 [27] с близкими значениями $C_{p_{298}}$.

Теплота возгонки WO_2 . Теплота сублимации WO_2 была вычислена Блекборном с сотрудниками [74], измерявшими давление пара над WO_2 эффузионным методом Кнудсена. Было найдено, что WO_2 диспропорционирует на газообразную WO_3 и твердый вольфрам с выделением тепла: $L_{возг} = \Delta H_{1500}^0 = -90,2 \text{ ккал/моль } (WO_2)$.

Энтропия WO_2 . По Гриффису [75] абсолютная энтропия WO_2 равна $S_{298}^0 = 17,1 \pm 1,0 \text{ э. е.}$ Значение $S_{298}^0 = 15,0 \pm 1,5$ для WO_2 было рассчитано Герасимовым с сотрудниками [76], использовавшими значения S_{298}^0 для вольфрама по Клузиусу и Цозине [77] и для O_2 по Келли [78]. В работе Гриффиса [79] приводится значение абсолютной энтропии $S_{298}^0 = 19,7 \pm 1 \text{ э. е.}$ Кубашевский и Эванс [27] для абсолютной энтропии WO_2 рекомендуют $S_{298}^0 = 15 \pm 2,5 \text{ э. е.}$ Это величина абсолютной энтропии WO_2 , а также $S_{298}^0 = 15,0 \pm 1,5$ могут быть использованы в термодинамических расчетах.

Теплота образования WO_2 . Экспериментально найденные значения теплот образования $WO_2(г)$ сведены в табл. 26. Как видно из таблицы, результаты, полученные особенно в последние годы, хорошо совпадают.

Таблица 26
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ WO_2 (тв)

Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
122,8	Вычислено из данных по давлению диссоциации	1922	Лимпт	[80]
138,0	Вычислено из реакции восстановления	1929	Шибата	[81]
$135,0 \pm 0,3$	Рассчитано из данных гетерогенного равновесия, изученного в интервале $500-1000^\circ$ статическим методом	1958	Гриффис	[75]
$137,0 \pm 1,0$	Калориметрический	1958	Гриффис	[79]
$134,8 \pm 0,1$	»	1959	Морозова, Гецкина	[82]
$140,94 \pm 0,2$	—	1952	Мах	[83]
$136,6 \pm 2$	Э. д. с.	1960	Герасимов с сотрудниками	[76]

В табл. 27 даны рекомендованные величины теплот образования WO_2 .

Таблица 27
РЕКОМЕНДОВАННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ WO_2

Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
134,2	1953	Брюер	[71]
136,0	1952	Россини и др.	[51]
$134,0 \pm 2,5$	1956	Кубашевский, Эванс	[27]

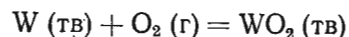
Альтертум и Корейф [68] приводят значение для теплоты образования газообразной WO_2 по реакции $W(тв) + O_2 = WO_2(г)$. По их вычислениям, учитывающим теплоты испарения WO_2 , теплота образования газообразной WO_2 равна $82,6 \text{ ккал/моль}$.

Энтропия образования WO_2 . Рекомендованная Брюером [71] величина энтропии образования $WO_2(тв)$ составляет $\Delta S_{298}^0 = -41,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

В работе Герасимова с сотрудниками [76] приводится значение энтропии образования твердой WO_2 , рассчитанное из данных э. д. с. Оно равно $\Delta S_{298}^0 = -41,7 \pm 1,5 \text{ э. е.}$ и находится в отличном согласии с рекомендованным Брюером [71] значением.

Изобарный потенциал образования WO_3 . Брюер [71] рекомендует значение изобарного потенциала образования твердой WO_3 , равное $\Delta Z_{298}^0 = -122$ ккал/моль. Очень близка к этому значению величина $\Delta Z_{298}^0 = -124,0 \pm \pm 2$ ккал/моль, определенная Герасимовым с сотрудниками [76] методом электродвижущих сил.

Температурную зависимость изобарного потенциала образования WO_3 по уравнению



приводят Кубашевский и Эванс в своей монографии [27]:

$$\Delta Z_T = -131600 + 36,6T \text{ кал/моль.}$$

Это соотношение охватывает значение ΔZ_T с точностью до ± 5 ккал в интервале от 298 до 1500° К.

Трехокись вольфрама WO_3 ($M = 231,92$)

Аллотропия WO_3 . Уеда и Ишикава [84], работавшие с WO_3 , обнаружили, что WO_3 существует в трех модификациях, устойчивых в следующих температурных интервалах: α - WO_3 — от комнатной до 720°, β - WO_3 — от 720 до 1100° и γ - WO_3 — выше 1100°.

Кристаллическая структура WO_3 . Кристаллическая структура WO_3 исследовалась Васильевой, Герасимовым и Симановым [63] рентгенографическим методом. Ими найдено, что решетка α - WO_3 сходна с моноклинной решеткой, описанной Магнели с соавторами [85]. Магнели дает следующие параметры: $a = 6,270_2 \pm 0,003$ кХ; $b = 7,501_7 \pm 0,003$ кХ; $c = 3,827 \pm \pm 0,002$ кХ; $\beta = 90,90^\circ$. Из порошковой рентгенограммы β - WO_3 Васильевой, Герасимовым и Симановым [63] были получены следующие параметры кристаллической решетки: $a = 7,29_3$ кХ; $b = 7,48_0$ кХ; $c = 3,83_8$ кХ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Плотность WO_3 . По данным Смита и Экснера [88], плотность WO_3 соответствует 7,157 г/см³.

Молекулярный объем WO_3 . Бильтц [110] для молекулярного объема WO_3 нашел величину 32,3 см³/моль.

Температура превращения WO_3 . Как указывают Уеда и Ишикава [84], $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -переход осуществляются соответственно при температурах 720 и 1100°.

Температура плавления WO_3 . Температура плавления WO_3 по данным Егера и Джемса [89] приблизительно равна 1473°, причем при затвердевании наблюдается переохлаждение на 80°. Кубашевский и Эванс [27] и Брюер [71] рекомендуют для WO_3 ту же температуру плавления, что и Егер с Джемсом. Россини с сотрудниками [51] рекомендуют $t_{пл} = 1470^\circ$.

Температура кипения WO_3 . Точка кипения WO_3 приближенно лежит при 1850° (из монографии Кубашевского и Эванса [27]). Брюером [71] рекомендуется температура плавления WO_3 $2100 \pm 100^\circ$ К.

Температура возгонки WO_3 . Температура начала возгонки определялась Велером и Бальцем [69]. По их данным она лежит в пределах от 800 до 900°. Более точная температура начала возгонки, а именно 850°, была установлена Меерсоном [70]. Егер и Джемс в своей работе [89] указывают, что при 1200° WO_3 в течение десяти минут возгоняется на 35%. По Россини [51] температура возгонки WO_3 при давлении 0,0058 мм рт. ст. равна 1102°.

Давление насыщенного пара WO_3 . Давление пара WO_3 приведено ниже:

Температура, °К	933	1026	1175	1253	1353	1460	1508	1630*	2000**
Давление пара, мм рт.ст.	0,0193	0,206	3,23	9,09	41,1	144,0	294,0	760	760

Температурная зависимость давления пара WO_3 в интервале от 1000° К до температуры плавления выражается уравнением [27]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{24600}{T} + 15,63.$$

Теплоемкость WO_3 . Теплоемкость WO_3 в интервале от низких температур —135° К до примерно 320° К изучал Рассель [91]. Он приводит следующие значения средней удельной теплоемкости:

Температура, °К	83,9—191,6	197,2—273	275—319,6
Средняя удельная теплоемкость, кал/г·град	0,0442	0,0678	0,0783

Истинная теплоемкость для соответствующих температур по Расселю [91] приведена в табл. 28.

Таблица 28

ТЕПЛОЕМКОСТЬ WO_3 ПО РАССЕЛЮ [91]

Температура, °К	Истинная молярная теплоемкость	
	$C_{оп}$ кал/моль·град	$C_{выч}$ кал/моль·град
138	10,25	10,57
235	15,73	16,39
297	18,16	18,46

* Экстраполировано.

** Вычислено Борном [90].

Молярная теплоемкость WO_3 (крист.) при низких температурах имеет следующие значения:

Температура, °К 10 25 50 100 150 200 298,1
Молярная теплоемкость, кал/град·моль (0,06) (0,82) (3,15) 7,76 11,91 15,11 19,50

Расчет молярной теплоемкости WO_3 для температур от 298 до 1550° К может быть произведен по формуле, предлагаемой Келли [54]:

$$C_p = 17,48 + 6,79 \cdot 10^{-3} T.$$

Кубашевский и Эванс [27] оценивают точность этого уравнения для указанного интервала температур в 6%.

Для расчета термодинамических характеристик $\beta-WO_3$ Герасимовым с сотрудниками [95] было использовано уравнение

$$C_p = 16,356 + 10,67 \cdot 10^{-3} T,$$

предложенное Шоцо [92]. Это уравнение можно предложить как рекомендованное для расчетов ΔH_{298}^0 , ΔZ_{298}^0 и ΔS_{298}^0 для трюоксида вольфрама.

Россини с сотрудниками [51] для теплоемкости WO_3 приводит значение $C_{p,298} = 19,48$ кал/моль·град.

Теплота испарения WO_3 . Теплота испарения WO_3 при давлении 1 ат по данным Борна [90] составляет 49 ккал/моль, вычисленная же Альтертумом [17], по правилу Трутона, равна 40,64 ккал/моль.

Теплота возгонки WO_3 . Теплота возгонки WO_3 приближенно равна 122,0 ккал/моль при 25° и 109,0 ккал/моль при температуре плавления 1473° [5]. По Иэно [93] при 1368,1° К $L_{возг} = 112,6$ ккал/моль.

В справочнике Россини [51] приводится значение теплоты возгонки WO_3 : $L_{возг} = 112$ ккал/моль при 1102° и 0,0058 мм рт. ст.

Энтропия возгонки WO_3 . Энтропия возгонки WO_3 составляет $\Delta S_{возг} = 81$ кал/моль·град при 1102° и 0,0058 мм рт. ст. Согласно Иэно [93], $\Delta S_{возг} = 58,4$ кал/град·моль при 1368,1° К.

Изменение изобарного потенциала при возгонке WO_3 . По данным Иэно [93], изменение изобарного потенциала при возгонке WO_3 равно $\Delta Z_{298}^0 = 95,2$ ккал/моль. При 1368,1° К $\Delta Z_{возг} = 32,7$ ккал/моль.

Энергия диссоциации WO_3 . Энергия диссоциации газообразной WO_3 на атомы при 0° К составляет $D_0 = 465 \pm \pm 7$ ккал/моль [71].

Энтропия WO_3 . В работах [94] и [95] Васильева, Герасимов и Симанов приводят рассчитанные ими значения стандартных энтропий α - и $\beta-WO_3$, соответственно равные $S_{298}^0 = 20,0$ э. е.

и $S_{298}^0 = 17,6$ э. е. Эти данные находятся в хорошем согласии с рассчитанными и рекомендуемыми другими авторами. Сельтцем с сотрудниками [103], например, определено значение $S_{298}^0 = 19,9$ э. е. Россини с сотрудниками [51], а также Кубашевский и Эванс [27] для абсолютной энтропии WO_3 рекомендуют такое же значение, причем последние считают, что значение 19,9 э. е. определено с точностью $\pm 0,2$ э. е.

Теплота образования WO_3 . В табл. 29 представлены экспериментальные данные различных авторов по теплоте образования WO_3 из простых веществ.

Таблица 29

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ WO_3

Теплота образования, ΔH_{298}^0 ккал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
195,8 193,5	— При постоянном давлении в бомбе при комнатной температуре	1908 1910	Микстер Вейс и др.	[96] [14]
196,7	Из реакции $[W] + [Na_2O_2]$ и $[WO_3] + [Na_2O]$ при постоянном давлении	1910	Микстер	[97]
192,7 195±1 195,7 199,9	— — В бомбе Рассчитано из констант равновесия реакции восстановления окисью углерода	1910 1923 1924 1929	Вейс и др. Лимпт Муз, Парр Шибата	[14] [98] [99] [81]
193,825 195,67 200,2	— — При постоянном давлении	1942 1943 1948	Декей-Томпсон Сельц и др. Хаффи и соавторы	[100] [103] [101]
205,3	Равновесие окислов вольфрама с водородом; WO_3 (β)	1957	Герасимов и др.	[95]
193±1	Гетерогенное равновесие $H_2-W-WO_3-H_2O$ для $WO_{2,90}$	1958	Гриффис	[75]
203,0	Равновесие окислов вольфрама с водородом, WO_3 (α)	1960	Васильева, Герасимов и Симанов	[94]

В табл. 30 представлены рекомендуемые данные различных справочных источников по теплоте образования WO_3 из простых веществ.

Таблица 30

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ WO_3

Теплота образования ΔH_{298}^0 , ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
200,84	1952	Россини и др.	[51]
200,1 \pm 0,3	1953	Брюер	[71]
200,0 \pm 0,5	1956	Кубашевский, Эванс	[27]

По мнению Герасимова и Васильевой [102], лучшим значением теплоты образования WO_3 является $\Delta H_{298}^0 = -200,2$ ккал/моль.

Авторы справочного руководства рекомендуют читателю использовать это значение в своих расчетах.

Зависимость теплоты образования WO_3 из простых веществ с определенным приближением может быть выражена уравнением

$$\Delta H_T^0 = -194800 - 0,73T + 3,24 \times 10^{-3}T^2 - 2,816 \times 10^5 T^{-1} \text{ ккал/моль.}$$

Это уравнение охватывает данные Сельтца [103].

Энтропия образования WO_3 . Экспериментально найденные значения энтропии образования представлены в табл. 31.

Таблица 31

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ WO_3

Энтропия образования — ΔS_{298}^0 э. е.	Год	Автор	Литературный источник
61,65	1924	Муз, Парр	[99]
52,8	1942	Декей-Томпсон	[100]
68,4	1948	Хаффи и др.	[101]
61,65	1943	Сельтц и др.	[103]
61,6*	1960	Васильева, Герасимов и Симанов	[94]
63,9**	1957	Васильева, Герасимов и Симанов	[95]

* $\alpha-WO_3$.
** $\beta-WO_3$.

Для энтропии образования WO_3 Брюером рекомендуется значение $-61,5$ ккал/моль·град.

Авторы рекомендуют $\Delta S_{298}^0 = 61,65$ э. е.

Изобарный потенциал образования WO_3 . В табл. 32 приведены экспериментальные данные ряда авторов по изобарному потенциалу образования WO_3 из элементов.

Таблица 32

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ WO_3

Изобарный потенциал образования — ΔZ_{298}^0 ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
177,3	1924	Муз, Парр	[99]
226,16	1938	Абичандари, Джаткар	[104]
177,3	1943	Сельтц и соавторы	[103]
178,079	1942	Декей-Томпсон	[100]
182,47	1947	Хаффи и соавторы	[101]
186,2*	1957	Васильева, Герасимов и Симанов	[95]
184,7**	1960	Васильева, Герасимов и Симанов	[94]

* $\beta-WO_3$.
** $\alpha-WO_3$.

Величина изобарного потенциала образования WO_3 , рекомендованная Брюером [71], составляет $-181,6$ ккал/моль, рекомендованная Россини [51] $-182,47$ ккал/моль.

Зависимость изобарного потенциала образования WO_3 от температуры. Сельтц с сотрудниками [103] нашел, что зависимость изобарного потенциала от температуры хорошо выражается уравнением

$$\Delta Z_T^0 = -194800 + 0,73T \ln T - 3,24 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,408 \cdot 10^5 T^{-1} + 57,10T \text{ ккал/моль.}$$

Кубашевский и Эванс [27] для зависимости ΔZ_T^0 от T рекомендуют уравнение $\Delta Z_T^0 = -201,5 - 10,2 \cdot 10^{-3} T \lg T + 0,097 \cdot T$ ккал/моль, которое можно использовать в расчетах термодинамических характеристик в пределах от 298 до 1400° К с точностью до ± 5 ккал.

§ 3. СУЛЬФИДЫ ВОЛЬФРАМА

Двухсернистый вольфрам WS_2 ($M = 248,052$)

Кристаллическая структура WS_2 . Двухсернистый вольфрам имеет кристаллическую структуру типа MoS_2 с константами решетки: $a = 3,18 \text{ \AA}$; $b = 12,5 \text{ \AA}$ [27].

Температура разложения WS_2 . Нагревая WS_2 в вакууме до 1100°, Пикон [105] не обнаружил никакого изменения

WS₂; при температуре же 1200° им обнаружена потеря примерно 60% серы. Полная потеря серы двухсернистым вольфрамом наблюдается при 2000°.

Давление насыщенного пара WS₂. Данных по давлению пара WS₂ нет.

Теплоемкость WS₂. Данные по теплоемкости WS₂ отсутствуют.

Энтропия WS₂. Значения абсолютной энтропии WS₂ рекомендуют Россини [51]: $S_{298}^0 = 23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и Кубашевский и Эванс [27]: $S_{298}^0 = 22,4 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, для WS_{1,95-2,00}.

Теплота образования WS₂. В табл. 33 приведены рекомендуемые значения теплоты образования WS₂ из простых элементов.

Таблица 33

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ WS₂

Теплота образования $-\Delta H_{298}^0, \text{ ккал/моль}$	Год	Автор	Литературный источник
46,32	1937	Келли	[107]
46,3	1952	Россини	[51]
46,4 ± 5,0	1956	Кубашевский, Эванс	[27]

Изобарный потенциал образования WS₂. По Келли [107] изобарный потенциал образования составляет $\Delta Z_{298}^0 = -46150 \text{ кал/моль}$, по Россини [51]: $\Delta Z_{298}^0 = -46,2 \text{ ккал/моль}$.

Температурная зависимость изобарного потенциала образования WS₂ по реакции $W(\text{тв}) + 2S(\text{ромб}) = WS_2(\text{тв})$ согласно Келли [77] выражается уравнением:

$$\Delta Z_T = -45840 + 3,68T \lg T - 10,14T \text{ кал/моль.}$$

Кубашевский и Эванс [27] рекомендуют это же уравнение и указывают, что точность его составляет ±8 ккал.

§ 4. ГАЛОГЕНИДЫ ВОЛЬФРАМА

Шестифтористый вольфрам WF₆ (M = 297,92)

Кристаллическая структура WF₆. Данных по кристаллической структуре WF₆ нет.

Температура превращения WF₆. На температуру превращения WF₆, равную $-8,2 \pm 0,1^\circ$, указывают Барбер и Кади [108]. По их мнению, эта температура была определена по кривой охлаждения WF₆ ими впервые.

Температура плавления WF₆. Температура плавления WF₆, определенная Руффом и Ашером [138], равна $2,3^\circ$. Барбер и Кади [108], исследовавшие некоторые физические свойства шестифтористого вольфрама, на кривой охлаждения WF₆ обнаружили излом, соответствующий температуре плавления WF₆, равной $2,0 \pm 0,3^\circ$.

Рекомендуемые значения температуры плавления WF₆: $t_{\text{пл}} = -0,5^\circ$ (Келли [34], Стэлл [28]), $t_{\text{пл}} = 0,0^\circ$ (Кубашевский и Эванс [27]), $t_{\text{пл}} = 2,5^\circ$ при $P = 420 \text{ мм рт. ст.}$ (Россини [51]).

Температура кипения WF₆. По кривой зависимости давления пара жидкого WF₆ от температуры Барбером и Кади [108] была найдена температура кипения при 760 мм рт. ст., оказавшаяся равной $17,06 \pm 0,05^\circ$. Она ниже температуры кипения WF₆ ($17,5^\circ$), опубликованной Руффом и Ашером [138].

Рекомендованное значение температуры кипения WF₆ равно $290,4^\circ \text{ К}$ (Келли [34]) и 17° (Кубашевский, Эванс [27]).

Давление насыщенного пара WF₆. Давление пара WF₆ было определено Барбером и Кади [108]. Их данные представлены в табл. 34.

Таблица 34

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА WF₆

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
11,83	619,64	27,99	1134,1	41,90	1799,1
15,00	701,68	30,74	1244,9	44,20	1935,3
17,15	762,29	34,20	1401,6	46,72	2088,9
19,46	831,9	37,11	1542,7	49,13	2247,8
22,42	929,7	39,65	1674,8	51,38	2403,5
25,24	1029,2				

и соответствуют уравнению

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 6,88699 - \frac{928,580}{T} - \frac{67942,9}{T^2}.$$

Давление пара твердого и жидкого WF₆ измеряли также Руфф и Ашер [138]. Их данные рекомендует Келли [34]:

Температура, °К	182,4	199,4	220,9	248,8	262,3(тв)	273,2(ж)	290,4
Давление пара, атм.	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1,00

Стэлл [28], ссылаясь на Руффа и Ашера [138] и Келли [34], для давления пара WF₆ рекомендует значения, почти не отличающиеся от приведенных Келли [34]:

Темпера- тура, °C	-71,4	-56,5	-49,2	-41,5	-33,0	-27,5	-20,3	-10,0	+1,2	17,3
Давление пара, мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Барбер и Кади [108] отмечают, что данные Руффа и Ашера [138] по давлению пара твердого WF_6 с определенной степенью точности охватываются уравнениями:

от $-8,2$ до $2,3^\circ$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,1847 - \frac{1533,1}{T};$$

ниже $-8,2^\circ$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 10,0682 - \frac{2032,2}{T}.$$

Кубашевский и Эванс [27] рекомендуют уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{3040}{T} - 13,09 \lg T + 45,60,$$

пригодное для расчета давления пара жидкого WF_6 в интервале от температуры плавления WF_6 до температуры его кипения.

Теплота превращения WF_6 . Рассчитанная Барбером и Кади [108] из собственных опытных данных $\lg P$ как функции T теплота превращения WF_6 составляет 1600 ± 300 кал/моль. Эти же авторы рассчитали теплоту превращения WF_6 из данных Руффа и Ашера [138] $\lg P$ как функции T и нашли для $L_{пр}$ значение 2290 кал/моль. Это значение явно завышенное, хотя и близкое к 1600 кал/моль по порядку величины.

Россини [51] для теплоты превращения WF_6 рекомендует значение, найденное Барбером и Кади [108], т. е. 1600 кал/моль.

Энтродия превращения WF_6 . По рекомендации Россини [51] энтродия превращения твердого WF_6 равна $6,0$ кал/град·моль.

Теплота плавления WF_6 . Теплота плавления твердого WF_6 , определенная Барбером и Кади [108] из своих опытных данных по наклону прямой $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$, составляет 500 ± 100 кал/моль. Рассчитанная этими же авторами [108] из опытных данных Руффа и Ашера [138] таким же способом, теплота плавления WF_6 составляет 510 кал/моль.

Из данных о давлении пара WF_6 , для теплоты плавления WF_6 было получено значение 1800 кал [109]. Кубашевский и Эванс [27] для нее приводят приближенное значение, а именно $L_{пл} = 500$ кал/моль. Россини [51] рекомендует 500 кал/моль.

Энтродия плавления WF_6 . Энтродия плавления WF_6 равна $1,8$ кал/моль·град [51].

Изменение теплоемкости при испарении WF_6 . Изменение теплоемкости при испарении WF_6 равно

$$\Delta C_p = -2,6 \text{ кал/град·моль.}$$

Теплота испарения WF_6 . Теплота испарения WF_6 была рассчитана Барбером и Кади [108] по уравнению Клайперона из их опытных данных по давлению пара WF_6 . При температурах $25, 40^\circ$ и кипения она соответственно имеет следующие значения: $6150, 5930$ и 6245 кал/моль.

Теплота испарения WF_6 по Келли [34] составляет $L_{298} = 6149$ кал/моль и $L_{290,4} = 6350$ кал/моль, по Кубашевскому и Эвансу [27] $L_{исп} = 6,15 \pm 0,4$ ккал/моль при 25° и $L_{исп} = 6,35 \pm 0,5$ ккал/моль при температуре кипения 17° .

Зависимость теплоты испарения от температуры определяется по Келли [34] уравнением:

$$L_{исп} = 13900 - 26T \text{ кал/моль.}$$

При выводе этого уравнения Келли [34] использовал данные Руффа и Ашера [138] о давлении пара WF_6 .

Изменение энтродии при испарении WF_6 . По данным Келли [34], изменение энтродии при испарении составляет $\Delta S_{290,4} = 21,9$ кал/град·моль.

Изменение изобарного потенциала при испарении WF_6 . Изменение изобарного потенциала при испарении WF_6 равно $\Delta Z_{298}^0 = -166$ кал/моль. Зависимость ΔZ от T выражается уравнением [34]:

$$Z_T^0 = 13900 + 59,9T \lg T - 195,40T.$$

Изменение теплоемкости при возгонке WF_6 .

Изменение теплоемкости при возгонке WF_6 равно $\Delta C_p = -12$ кал/град·моль [34].

Теплота возгонки WF_6 . Теплота возгонки WF_6 равна по Келли [34] $L_{возг} = 11880 - 12T$, откуда $L_{298} = 8303$ кал/моль.

Изменение изобарного потенциала при возгонке WF_6 . Изменение изобарного потенциала при возгонке WF_6 подчиняется уравнению [24]:

$$Z_T^0 = 11880 + 27,6T \lg T - 109,32T,$$

откуда $\Delta Z_{298}^0 = -350$ кал/моль.

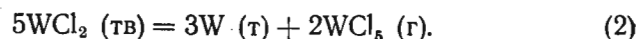
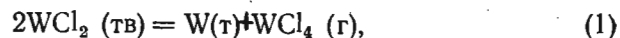
Энтродия WF_6 . По Кубашевскому и Эвансу [27] энтродия газообразного WF_6 составляет $S_{298}^0 = 89,0 \pm 5,0$ кал/град·моль. Разброс этой величины не превышает $5,5\%$.

Двухлористый вольфрам WCl_2 ($M = 254,834$)

Плотность WCl_2 . По данным Бильтца и Фендиуса [110], плотность WCl_2 при 25° составляет $5,436 \text{ г/см}^3$.

Молекулярный объем WCl_2 . Молекулярный объем WCl_2 равен $46,9 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Теплота и энтропия диспропорционирования WCl_2 . Щукарев с сотрудниками [111] измерили давление диспропорционирования двухлористого вольфрама статическим методом в интервале $490\text{--}580^\circ$. Результаты исследований показали, что WCl_2 диспропорционирует с образованием в газовой фазе четырех- и пятихлористого вольфрама:



По данным измерений давления пара авторы [111] рассчитали термодинамические характеристики реакций диспропорционирования:

$$\Delta H^\circ = 59 \pm 2 \text{ ккал и } \Delta S = 67 \pm 2 \text{ э. е. для реакции (1);}$$

$$\Delta H^\circ = 129 \pm 4 \text{ ккал и } \Delta S = 145 \pm 4 \text{ э. е. для реакции (2).}$$

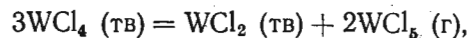
Теплота образования WCl_2 . По Россини и др. [51] теплота образования WCl_2 $\Delta H_{298}^\circ = -38 \text{ ккал/моль}$.

Четыреххлористый вольфрам WCl_4 ($M = 325,748$)

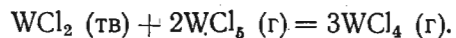
Плотность WCl_4 . Плотность WCl_4 , по данным Бильтца и Фендиуса [110], при 25° составляет $4,624 \text{ г/см}^3$.

Молекулярный объем WCl_4 . Молекулярный объем WCl_4 равен $70,5 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Теплота и энтропия диспропорционирования WCl_4 . Четыреххлористый вольфрам диспропорционирует по уравнениям: в интервале $300\text{--}430^\circ$.



в интервале $450\text{--}600^\circ$



Теплоты этих реакций соответственно равны $66 \pm 4 \text{ ккал}$ и $50 \pm 4 \text{ ккал}$.

Энтропия первой реакции равна $\Delta S = 90 \pm 4 \text{ э. е.}$, и второй $\Delta S = 60 \pm 4 \text{ э. е.}$ Эти данные принадлежат Щукареву с сотрудниками [111].

Теплота образования WCl_4 . По Россини [51] и др., $\Delta H_{298}^\circ = -71 \text{ ккал/моль}$ для WCl_4 .

Пятихлористый вольфрам WCl_5 ($M = 361,205$)

Плотность WCl_5 . Плотность пятихлористого вольфрама при 25° по данным Бильтца и Фендиуса [110] равна $3,875 \text{ г/см}^3$.

Молекулярный объем WCl_5 . Молекулярный объем WCl_5 равен $93,3 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Температура плавления WCl_5 . По данным Роско [113] температура плавления WCl_5 составляет 248° . Щукаревым и Новиковым [112] из опытных данных по давлению пара WCl_5 было найдено значение $230 \pm 10^\circ$. По рекомендации Кубашевского и Эванса [27] $t_{пл} = 244^\circ$, по рекомендации Россини с сотрудниками [51] $t_{пл} = 248^\circ$.

Температура кипения WCl_5 . Значения температуры кипения WCl_5 по опытным данным некоторых авторов приведены в табл. 35.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ WCl_5 , Таблица 35

Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Год	Автор	Литературный источник
275,6	1872	Роско	[113]
300,0	1924	Войт и Бильц	[114]
286 ± 2	1956	Щукарев, Новиков	[112]

Кубашевский и Эванс [27], а также Россини с сотрудниками [51] рекомендуют температуру кипения 276° .

Давление насыщенного пара WCl_5 . Щукарев и Новиков [112] определили давление пара WCl_5 в сконструированном ими приборе [115] с мембранным нуль-манометром. Результаты их измерения приведены в табл. 36.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА WCl_5 , [112]* Таблица 36

Температура $^\circ\text{C}$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.	Температура $^\circ\text{C}$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.	Температура $^\circ\text{C}$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.
140	4	259	344	253	317
173	21	248	239	264	433
201	64	234	153	276	535
217	87	218	86	278	650
239	220	201	59	283	705
266	444	184	28	285	760
271	536	174	18	273	601
276	582	193	44	264	424
285	718	204	59	250	270
286	760	232	156	215	99
276	565	241	209	140	5

* Цифры приведены в той последовательности, в которой они были получены при измерениях.

Теплота плавления WCl_5 . Теплота плавления WCl_5 приблизительно составляет $L_{пл} = 8,0$ ккал/моль [27].

Теплота испарения WCl_5 . По данным Шукарева и Новикова [112] теплота испарения WCl_5 при $t_{пл} = 286^\circ$ равна $15,7 \pm 0,5$ ккал/моль. По рекомендации Кубашевского и Эванса [27] при температуре кипения 270° она равна приблизительно $12,5$ ккал/моль.

Энтальпия испарения WCl_5 . $\Delta S_{исп} = 28,3 \pm 1,0$ э. е. [112].

Теплота возгонки WCl_5 . По Шукареву и Новикову [112] $L_{возг} = 16,7 \pm 0,5$ ккал.

В другой работе Шукаревым с сотрудниками [111] для процесса возгонки $WCl_5(тв) \rightarrow WCl_5(гв)$ в интервале $150-253^\circ$ теплота сублимации найдена равной $18,5 \pm 0,5$ ккал.

Энтальпия возгонки WCl_5 . Энтальпия возгонки WCl_5 составляет $\Delta S = 30,3$ э. е. [112] и $\Delta S = 33,1 \pm 0,7$ э. е. [111].

Теплота диспропорционирования WCl_5 . С помощью оптико-тензометрического метода Шукаревым с сотрудниками [111] было установлено, что газообразный пятихлористый вольфрам диспропорционирует с образованием в газовой фазе четырех- и шестихлористого вольфрама.

Диспропорционирование пятихлористого вольфрама по уравнению $2WCl_5(г) = WCl_6 + WCl_4(г)$ в интервале $300-500^\circ$ сопровождается тепловым эффектом, равным $\Delta H_{298}^0 = 6$ ккал [111].

Энтальпия диспропорционирования WCl_5 . Для уравнения диспропорционирования $2WCl_5(г) = WCl_6(г) + WCl_4(г)$ Шукарев с сотрудниками [112] определил энтальпию $\Delta S_{298}^0 = 5$ э. е.

Теплота образования WCl_5 . Теплота образования WCl_5 $\Delta H_{298}^0 = -84$ ккал/моль [51].

Шестихлористый вольфрам WCl_6 ($M = 396,662$)

Аллотропия WCl_6 . Шестихлористый вольфрам существует в двух модификациях: α и β . $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход наблюдается при температуре $226,9^\circ$. Россини с сотрудниками [51] указывает на существование при температурах ниже 169° еще одной модификации WCl_6 .

Кристаллическая структура WCl_6 . WCl_6 имеет ромбоэдрическую структуру с константами решетки: $a = 6,58$ Å и $\alpha = 55^\circ$ [27].

Плотность WCl_6 . По данным Смита и Экснера [88] плотность WCl_6 при комнатной температуре равна $3,518$ г/см³; по

данным Бильца и Фендиуса [110] плотность WCl_6 при 25° равна $3,520$ г/см³.

Молекулярный объем WCl_6 . По данным Бильца и Фендиуса [110] молекулярный объем WCl_6 равен $112,7$ см³/моль.

Температура превращения WCl_6 . По Кубашевскому и Эвансу [27] температура превращения WCl_6 равна 227° . По данным Кетелаара и др. [116] точка перехода WCl_6 лежит при $226,93 \pm 0,3^\circ$. Россини и др. [51] рекомендует $t_{прев} = 226,9^\circ$.

Температура плавления и кипения WCl_6 . Температура плавления и кипения WCl_6 приведена в табл. 37.

Таблица 37
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ WCl_6

Температура, $^\circ C$		Год	Автор	Литературный источник
плавления	кипения			
273	—	1910	Майчель и Морфи	[117]
—	347	1924	Войт и Бильц	[118]
$284,0 \pm 0,1$	336,5	1943	Кетелаар и др.	[116]
284	337	1956	Кубашевский, Эванс	[27]
275 ± 10	348 ± 2	1956	Шукарев, Новиков	[112]
284 при 233 мм рт. ст.	336,5	1952	Россини и сотр.	[51]
—	337	1953	Шукарев и Новиков	[119]

Давление насыщенного пара WCl_6 . Давление пара WCl_6 измерялось Верноном [120] методом потока.

Ниже представлены величины давления пара WCl_6 по данным Вернона [120]:

Температура, $^\circ C$ 25 50 100 150

Давление пара, мм рт.ст $5 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-2}$ $1,01 \cdot 10^{-1}$ 25,1

Шукарев и Новиков [112] экспериментально нашли, что давление пара WCl_6 увеличивается от 43 мм рт. ст. при 215° до 752 мм рт. ст. при 341° (табл. 38).

Таблица 38
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА WCl_6 [112]

Температура $^\circ C$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.	Температура $^\circ C$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.	Температура $^\circ C$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.
215	43	334	621	299	307
265	159	336	669	289	257
280	225	338	706	260	187
299	307	341	752	250	109
310	400	336	638	234	77
317	454	332	488	212	38
322	513	315	410	187	16
329	585	309	354		

По Россини [51], давление пара WCl_6 (мм рт. ст.) в зависимости от температуры равно:

226,9°	38
284,0°	233
336,5°	760

Давление пара α - и β - WCl_6 в твердом состоянии соответственно определяется уравнениями:
в интервале 425—500° K

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -4589 \cdot T^{-1} + 10,73,$$

в интервале 500—557° K

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -3840 \cdot T^{-1} + 9,26.$$

Зависимость давления пара жидкого WCl_6 от температуры в интервале от 509 до 635° K выражается следующим уравнением [27]:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -3330 \cdot T^{-1} + 8,35.$$

Теплота превращения WCl_6 . Теплота $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения WCl_6 по Кубашевскому и Эвансу [27] приближенно равна $L_{\text{прев}} = 3,4 \text{ ккал/моль}$. Ту же величину рекомендует Россини [51].

Энтродия превращения WCl_6 . Россини с сотрудниками [51] рекомендует для энтропии превращения при $t_{\text{прев}} = 226,9^\circ$ значение $\Delta S_{\text{прев}} = 6,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота плавления WCl_6 . По Кубашевскому и Эвансу [27] $L_{\text{пл}} = 2,3 \text{ ккал/моль}$. То же рекомендует и Россини с сотрудниками [51].

Теплота испарения WCl_6 . Вычисленная Верноном [120] теплота испарения WCl_6 составляет 1198 кал/моль . По данным Кубашевского и Эванса [27] при температуре кипения WCl_6 337° $L_{\text{исп}} = 15,2 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$.

Щукарев и Новиков [112] нашли величину теплоты испарения жидкого WCl_6 , равную $12,6 \pm 0,5 \text{ ккал}$.

По Россини [51] для жидкого WCl_6 при температуре $336,5^\circ$ $L_{\text{исп}} = 14,9 \text{ ккал/моль}$.

Энтродия испарения WCl_6 . Согласно Щукареву и Новикову [112] энтропия испарения WCl_6 составляет $20,4 \pm 1,0 \text{ э. е.}$ Эта величина найдена ими из опытных данных по давлению пара. Россини [51] рекомендует для энтропии испарения жидкого WCl_6 при температуре испарения $336,5^\circ$ значение $\Delta S_{\text{исп}} = 24,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота возгонки WCl_6 . По расчетам Щукарева и Новикова [112] из данных по давлению пара теплота возгонки WCl_6 (тв) составляет $L_{\text{возг}} = 14,6 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$.

Вычисленная Верноном [120] теплота возгонки WCl_6 из давления насыщенного пара WCl_6 составляет $23,8 \text{ ккал}$. Щука-

рев и Новиков [119], изучая процесс возгонки весовым методом в интервале $156\text{—}383^\circ$, вычислили теплоту возгонки, равную $13,7 \text{ ккал}$. Последнему значению следует отдать предпочтение.

При температуре $226,9^\circ$ и давлении 38 мм рт. ст. для твердого α - WCl_6 Кубашевский и Эванс [27] рекомендуют $L_{\text{возг}} = 17,5 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$; Россини с сотрудниками [51] $L_{\text{возг}} = 21,0 \text{ ккал/моль}$; при температуре 284° и давлении 233 мм рт. ст. для β - WCl_6 $L_{\text{возг}} = 17,4 \text{ ккал/моль}$.

Энтродия возгонки WCl_6 . Энтродия возгонки твердого WCl_6 по вычислениям Щукарева и Новикова [112] составляет $24,2 \pm 1,0 \text{ э. е.}$ Эта величина получена из данных по давлению пара. Щукарев и Новиков [119], применившие весовой метод к изучению возгонки WCl_6 , вычислили энтропию возгонки WCl_6 , равную $22,5 \text{ э. е.}$

По Россини [51] возгонка α - WCl_6 при температуре $226,9^\circ$ сопровождается изменением энтропии $\Delta S_{\text{возг}} = 42,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, соответствующая величина возгонки β - WCl_6 при температуре 284° составляет $31,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота диссоциации WCl_6 . Теплота диссоциации WCl_6 в пределах от 1087 до 1727° равна 9000 кал/моль . При этом значения парциального давления Cl_2 и константы равновесия $K = \frac{P_{Cl_2}^3}{P_{WCl_6}}$ приведены в табл. 39 [120].

Таблица 39
ДИССОЦИАЦИЯ WCl_6
(парциальное давление Cl_2 и константа равновесия)

Температура °C	Парциальное давление мм рт. ст.	Константа равновесия K
1087	$3,68 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
1227	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
1327	$4,08 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
1727	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$

Теплота образования WCl_6 . Стандартная теплота образования WCl_6 по Кубашевскому и Эвансу [27] составляет $\Delta H_{298}^0 = -97,0 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}$, по Россини и др. [51] $\Delta H_{298}^0 = -98,7 \text{ ккал/моль}$.

Бромиды вольфрама

Термодинамических данных для бромидов вольфрама очень мало. Россини [51] рекомендует лишь температуру плавления 276° и температуру кипения 333° для WBr_5 , а также значения

теплот образования ΔH_{298}^c твердых WBr_2 , WBr_4 , WBr_5 и WBr_6 из простых элементов. Эти значения приведены ниже:

	ΔH_{298}^0 ккал/моль
WBr_2	19
WBr_4	35
WBr_5	42
WBr_6	44

Йодиды вольфрама

Термодинамических данных для йодидов вольфрама, так же как и для бромидов вольфрама, очень мало. Ниже представлены только данные Россини [51] по теплотам образования твердых йодидов вольфрама из простых элементов.

	ΔH_{298}^0 ккал/моль
WJ_2	-1
WJ_4	0
WJ_5	+27

§ 5. КАРБИДЫ ВОЛЬФРАМА

Карбид вольфрама W_2C ($M = 379,851$)

Плотность W_2C . Беккером [121] из рентгенографических данных была рассчитана плотность при комнатной температуре. Он получил цифру $17,15 \text{ г/см}^3$.

Молекулярный объем W_2C по Беккеру [121] равен $22,1 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Твердость W_2C выше твердости корунда (царапает корунд).

Температура превращения W_2C . Карбид вольфрама W_2C превращается из α - в β -модификацию при температуре $2300-2400^\circ$.

Температура плавления W_2C . В табл. 40 приведена температура плавления W_2C по данным различных авторов.

ТАБЛИЦА 40
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ W_2C

Температура $^\circ K$	Год	Автор	Литературный источник
3150	1921	Андрюс и Душман	[122]
3000 ± 15	1929	Барнес	[123]
3130	1930	Агте, Альтертум	[124]
3130	1949	Гринвуд	[125]
3130	1952	Россини и др.	[51]

Монокарбид вольфрама WC ($M = 195,931$)

Кристаллическая структура WC . Монокарбид вольфрама WC обладает гексагональной кристаллической структурой, константы решетки которого равны $a = 2,90 \text{ \AA}$ и $b = 2,84 \text{ \AA}$.

Плотность WC . По данным различных авторов, плотность WC колеблется от $15,5$ до $15,7 \text{ г/см}^3$. Рентгенографическая плотность WC равна $15,77 \text{ г/см}^3$.

Твердость WC по шкале Мооса составляет 9 единиц.

Температура плавления WC . Диаграмма состояния системы WC хорошо изучена. WC плавится с разложением при температуре 2600° . Полное расплавление сплава, отвечающего составу WC , наступает примерно около 2800° [126].

Температура плавления WC по данным Фридриха и Зиттига [127] равна 2877° , а по данным Агте и Альтертума [124] $2866,8^\circ$. Кубашевский и Эванс [27] указывают на то, что карбид вольфрама WC разлагается при нагревании до точки плавления. Россини с сотрудниками [51] рекомендуют для WC $t_{пл} = 2857^\circ$.

Теплоемкость WC . Для температурной зависимости мольной теплоемкости в пределах от 298 до $3000^\circ K$ Кубашевский и Эванс [27] дают уравнение с точностью 6% :

$$C_p (\text{кал/град} \cdot \text{моль}) = 7,98 + 2,17 \cdot 10^{-3} T.$$

Энтропия WC . $S_{298}^0 = 8,5 \pm 1,5 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ [27].

Теплота образования WC . Значения теплот образования WC даны в табл. 41.

Таблица 41

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ WC

Теплота образования $-\Delta H$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
$8,41 \pm 0,19$	1948	Хаффи и др.	[101]
$9,1 \pm 2,5$	1956	Кубашевский и Эванс	[27]
8,4	1956	Самсонов	[128]
9,09	1952	Россини и др.	[51]

Изобарный потенциал образования WC . Изобарный потенциал образования WC из элементов можно рассчитать по уравнению, предлагаемому Кубашевским и Эвансом [27]:

$$\Delta Z_T = -9100 + 0,4T.$$

Температурный интервал использования этого уравнения 298—2000° К, точность получения при расчете значений ΔZ_T при соответствующей температуре не менее ± 3 ккал.

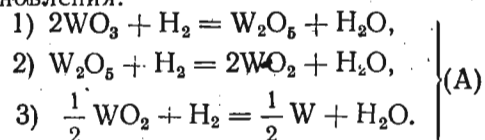
§ 6. ТЕРМОДИНАМИКА ВОЛЬФРАМА. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА

Изучением гетерогенных равновесий $WO_3 + H_2$ и $WO_3 + CO$ занимались Велер и Гюнтер [129], Лимпт [80], Рейндерс и Верблоет [130], Шибата, Велер и Кунст [81, 13] и др. Главной целью их исследования было определение равновесия и изучение фазовых переходов на изотермах восстановления WO_3 . При этом константы равновесия K_p измеряли недостаточно точными методами; в расчетах авторы [129, 80, 130, 81, 131] не принимали во внимание зависимости теплоемкости WO_3 от температуры, в результате чего значения величины K_p в отдельных случаях отличались более чем на 40%.

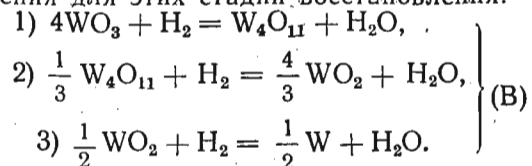
Помимо этого, в работах названных авторов совершенно не исследовалась структура исходного образца WO_3 и промежуточных окислов $WO_{2,90}$, $WO_{2,72}$, образующихся при его восстановлении рентгенографическим методом. Это также послужило одной из причин большого разброса в экспериментальных данных различных авторов.

Например, Шибата [81], изучая равновесие окислов вольфрама со смесью $CO_2 + CO$ ошибочно полагал, что имеет дело с реакцией $2WO_3 + CO \rightleftharpoons W_2O_5 + CO_2$ и поэтому рассчитал величину образования для W_2O_5 , но более поздние исследования не подтвердили предположения о существовании этого соединения.

Велер и Гюнтер [129], Шибата [81], Райндерс и Верблоет [130] и др. при исследовании реакции $WO_3 + H_2$ обнаружили три стадии восстановления:

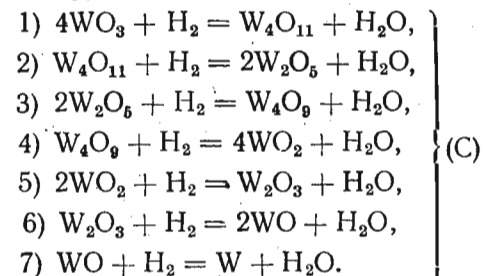


Накаон [141], Смителлс [142], Лимпт [143] дали несколько других уравнений для этих стадий восстановления:



Шенк и Дингман [144], исследуя реакцию восстановления $WO_3 + CO$, приписали промежуточному окислу восстановления формулу W_3O_8 .

Фунаки и Акада [145] обнаружили семь стадий восстановления трехоксида вольфрама:



Опытные константы равновесия, полученные Велером и Гюнтером [129], и выведенные на основании их уравнения зависимости $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, представлены в табл. 42.

Таблица 42
ЗАВИСИМОСТЬ K_p ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ ТРЕХ СТАДИЙ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO_3 ВОДОРОДОМ ПО ВЕЛЕРУ И ГЮНТЕРУ [129]

$2WO_3 + H_2 = W_2O_5 + H_2O$		$W_2O_5 + H_2 = 2WO_2 + H_2O$		$\frac{1}{2} WO_2 + H_2 = \frac{1}{2} W + H_2O$	
температура °К	$K_{p_{оп}}$	температура °К	$K_{p_{оп}}$	температура °К	$K_{p_{оп}}$
973	6,5	989	1,57	972	0,405
1075	8,95	1078	1,96	1075	0,610
1172	12,1	1175	2,31	1206	0,950
1182	11,5	1282	2,63	1264	1,080
		1318	2,90	1344	1,400
$\lg K_{p_1} = -\frac{1375}{T} + 2,235$		$\lg K_{p_2} = -\frac{1000}{T} + 1,218$		$\lg K_{p_3} = -\frac{1904}{T} + 1,554$	

Данные табл. 42 были получены Велером и Гюнтером в 1923 г., четырнадцать лет спустя, после того как Велер положил начало (1909 г.) исследованию реакций восстановления окислов вольфрама водородом.

В 1932 г. Велер, Шибата и Кунст [131] предприняли новое исследование реакции восстановления $WO_3 + H_2$. Метод рабо-

ты (метод естественной диффузии) и аппаратура использовались прежние [129]. Они старались избежать ошибки, допущенной ими в 1923 г., когда из-за непродолжительной выдержки не было достигнуто истинного равновесия. Первая стадия восстановления происходила в интервале температур 700—800° С, вторая стадия — от 700 до 920° С и третья стадия от 700 до 1050° С. В результате исследования ими были выведены следующие уравнения зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ для второй и третьей стадии восстановления:

$$\lg K_{p_2} = -\frac{850}{T} + 1,059;$$

$$\lg K_{p_3} = -\frac{1917}{T} + 1,56.$$

Эти уравнения несущественно отличаются от уравнений, выведенных Велером и Гюнтером [129]. Опыты велись тщательно. Недостатками работы являются несовершенство статического метода и отсутствие рентгенографических методов исследования WO_3 и продуктов ее восстановления.

Шодрон [146] исследовал реакцию $WO_3 + H_2$ при более низких температурах ($\sim 400^\circ$), чем Велер с сотрудниками [129, 131]. Шодроном [146], так же как и Велером и Гюнтером [129], были отмечены три стадии восстановления WO_3 . На основании опытных данных Шодрона [146] Лимптом [143] были выведены следующие уравнения $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для каждой стадии восстановления:

$$\lg K_{p_1} = -\frac{2468}{T} + 3,15;$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{817}{T} + 0,80;$$

$$\lg K_{p_3} = -\frac{1111}{T} + 0,845.$$

Для сравнения в табл. 43 приведены значения для трех стадий восстановления WO_3 водородом при температурах 973, 1073, 1173, 1273° К, вычисленные по уравнениям зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ Лимпта [143], выведенных из данных Шодрона [146], а также по уравнениям Велера и Гюнтера [129] и Велера, Шибата и Кунста [131].

Из этой таблицы видно, что в то время как результаты Велера, Шибата и Кунста [131], Велера и Гюнтера [129] совпадают

Таблица 43
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ K_p ПО ДАННЫМ НЕКОТОРЫХ
ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ [143, 146, 129, 131] ДЛЯ ТРЕХ СТАДИЙ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO_3 ВОДОРОДОМ

Стадии	Температура, °K				Автор	Литературный источник
	973	1073	1173	1273°		
	K _p					
Первая	4,1	7	11	16,3	Шодрон Велер и Гюнтер Велер, Шибата, Кунст	[146]
	6,5	8,95	12,10	14,3		[129]
	—	—	—	—		[131]
Вторая	1,10	1,31	1,53	1,72	Шодрон Велер и Гюнтер Велер, Шибата, Кунст	[146]
	1,55	1,96	2,31	2,71		[129]
	1,53	1,85	2,16	2,46		[131]
Третья	0,50	0,63	0,79	0,94	Шодрон Велер и Гюнтер Велер, Шибата, Кунст	[146]
	0,39	0,61	0,85	1,14		[129]
	0,39	0,59	0,84	1,13		[131]

(различие 4—5%), данные Шодрона [146] отклоняются от них иногда на 40%.

Фунаки и Акада [145] изучали восстановление WO_3 водородом методом непрерывного взвешивания восстанавливаемого оксида. В результате исследования ими были обнаружены шесть низших окислов вольфрама, а именно: W_4O_{11} , W_2O_5 , W_4O_9 , WO_2 , W_2O_3 и WO . Фунаки и Акада [145] были получены также две изотермы восстановления трехоксида вольфрама водородом при 870 и 700° С. В табл. 44 представлены константы равновесия, полученные авторами [145] при восстановлении WO_3 водородом при температуре 700° и для сравнения приведены данные по константам равновесия Велера [129, 131] (реакции А), Смителлс [142] (реакции В). В этой же таблице представлены уравнения $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для реакций восстановления $WO_3 + H_2$ по Фунаки и Акада [145] (реакции С).

Из табл. 44 видно, что опытные константы равновесия, полученные Фунаки и Акада [145] для одной стадии (в частности второй), различаются между собой иногда более чем на 35%. Уравнения зависимости $\lg K_p$ от T , данные этими авторами, поэтому являются неточными. Несмотря на заслуживающий внимания метод исследования, данные по константам равновесия этих авторов не пригодны для расчетов термодинамических функций окислов вольфрама.

Таблица 44

ЗАВИСИМОСТЬ K_p ОТ T ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO_3 ВОДОРОДОМ ПО ВЕЛЕРУ [129, 131], СМИТЕЛЛСУ [142] И ФУНАКИ И АКАДА [145]

Состав окислов, отвечающих фазовым переходам	$K_{p, \text{оп}}$ по Фунаки и Акада [145]	$K_{p, \text{ср}}$ по Фунаки и Акада [145]	$K_{p, \text{оп}}$ по Велеру с соотр. [129, 131]	$K_{p, \text{оп}}$ по Смителлсу [142]	Уравнения $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ по Фунаки и Акада [145]
WO_3 \downarrow W_4O_{11}	6,06 6,58 5,75 6,39	$K_{p_1} = 6,115$	$K_{p_1} = 4,82$	$K_{p_1} = 6,115$	$\lg K_{p_1} = -\frac{1933}{T} + 2,765$
\downarrow W_2O_5	3,55 2,67 2,50 2,33	$K_{p_2} = 3,49$			$\lg K_{p_2} = -\frac{798,5}{T} + 1,398$
\downarrow W_4O_9	2,45 2,30	$K_{p_3} = 2,45$	$K_{p_2} = 2,35$	$K_{p_2} = 2,73$	$\lg K_{p_3} = -\frac{596}{T} + 0,46$
\downarrow WO_2	2,28 2,19	$K_{p_4} = 2,26$			$\lg K_{p_4} = -\frac{117,2}{T} + 0,474$
\downarrow W_2O_3	1,29 0,456 0,544	$K_{p_5} = 0,667$	$K_{p_5} = 0,579$	$K_{p_5} = 0,519$	$\lg K_{p_5} = -\frac{1810}{T} + 1,523$
\downarrow WO	0,379 0,370	$K_{p_6} = 0,370$			$\lg K_{p_6} = -\frac{2383}{T} + 1,989$
\downarrow W	—	$K_{p_7} = 0,355$			$\lg K_{p_7} = -\frac{2352}{T} + 1,955$

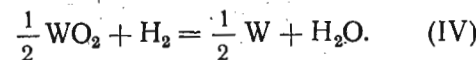
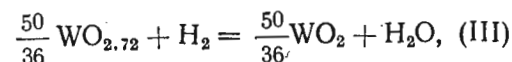
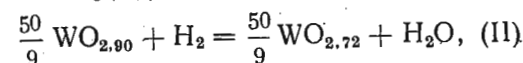
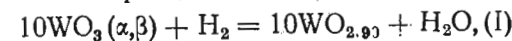
В последние годы тщательным исследованием гетерогенных равновесий $WO_3 + H_2$ занимались Герасимов, Васильева и Симанов [76, 94, 95, 132], а также Гриффис [75, 79].

При расчете термодинамических характеристик окислов вольфрама Герасимовым, Васильевой и Симановым [76, 94, 95, 132] были учтены влияние термической диффузии при опытно-определении константы равновесия K_p , зависимость теплоемко-

сти восстанавливаемой трехокси вольфрама от температуры и структуры исходных образцов WO_3 . Поэтому данные Васильевой, Герасимова и Симанова [76, 94] по термодинамическим характеристикам окислов вольфрама гораздо точнее данных Велера и Гюнтера [129], Лимпта [80] и др.

Равновесия α - и β - $WO_3 + H_2$ [76, 94, 95, 132]

Равновесия α - $WO_3 + H_2$ и β - $WO_3 + H_2$ изучались соответственно в интервале температур 640—937° и 600—791° циркуляционным методом исследования гетерогенных фазовых равновесий. Исследования в основном проводились по восстановлению. Восстановление проходит в четыре стадии (см. работы Герасимова, Васильевой и Симанова [76, 94, 95, 132]):



Для четырех ступеней восстановления β - WO водородом были получены средние значения константы равновесия K_p . Эти значения K_p представлены в табл. 45.

Константы восстановления α - WO_3 в интервале 640—937° и β - WO_3 в интервале 630—791° см. ниже.

Таблица 45

СРЕДНИЕ КОНСТАНТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ

I стадия		II стадия	
$T, ^\circ K$	$K_{p, \text{ср}}$	$T, ^\circ K$	$K_{p, \text{ср}}$
903	2,78	873	0,8978
965	4,73	903	1,29
1023	7,73	918	1,59
		961	2,60
		965	2,78
		1023	4,91
		1064	7,64

Равновесие α - $WO_3 + H_2$, 640—937°

$$1) \lg K_{pI} = -\frac{3792,0}{T} + 4,8268,$$

$$2) \lg K_{pII} = -\frac{1442,5}{T} + 1,684,$$

$$3) \lg K_{pIII} = -\frac{801,7}{T} + 0,8615,$$

$$4) \lg K_{pIV} = -\frac{2219,0}{T} + 1,5809.$$

Точность охвата средних опытных величин первыми двумя уравнениями $\pm 3\%$, третьим $\pm 1,5\%$ и четвертым $\pm 1\%$.

Равновесие $\beta\text{-WO}_3 + \text{H}_2$, 630—791°

$$1) \lg K_{\text{PI}} = -\frac{3266,9}{T} + 4,0667,$$

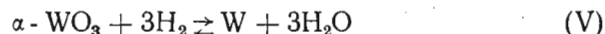
$$2) \lg K_{\text{PII}} = -\frac{4508,5}{T} + 5,10866,$$

$$3) \lg K_{\text{PIII}} = -\frac{904,83}{T} + 0,90642,$$

$$4) \lg K_{\text{PIV}} = -\frac{2325}{T} + 1,650.$$

Точность охвата средних опытных величин первыми двумя уравнениями $\pm 2\%$ и вторыми двумя уравнениями $\pm 0,6\%$.

Путем объединения всех четырех стадий получили уравнение для константы равновесия и изобарного потенциала полного восстановления



$$\text{I} + \text{II} + \text{III} + \text{IV} = \text{V}: 0,1 \lg K_{\text{PI}} + 0,18 \lg K_{\text{PII}} +$$

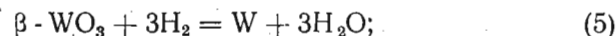
$$+ 0,72 \lg K_{\text{PIII}} + 2 \lg K_{\text{PIV}} = \lg K_{\text{PV}};$$

$$\text{V. } \lg K_{\text{PV}} = -\frac{5654}{T} + 4,56$$

или

$$\Delta Z_{T,V}^0 = 25870 - 20,89T.$$

Точность охвата средних опытных данных последним уравнением $\pm 0,5\%$.



$$1) + 2) + 3) + 4) = 5: 0,1 \lg K_{\text{PI}} + 0,18 \lg K_{\text{PII}} +$$

$$+ 0,72 \lg K_{\text{PIII}} + 2 \lg K_{\text{PIV}} = \lg K_{\text{PV}};$$

$$5) \lg K_{\text{PV}} = -\frac{6439}{T} + 5,27884$$

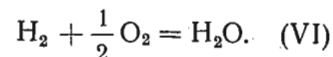
или

$$\Delta Z_{T,V}^0 = 29458 - 24,15T.$$

Точность охвата средних опытных данных последним уравнением $\pm 0,5\%$.

В табл. 46 представлены округленные значения изобарного потенциала $\Delta Z_{T,V}^0$ для восстановления α - и β -модификации.

Для вычисления ΔZ реакция образования $\alpha\text{-WO}_3$ и $\beta\text{-WO}_3$ из элементов Васильева, Герасимов и Симанов [94, 95] использовали уравнение $\Delta Z_T^0 = f(T)$ для реакции образования водяного пара, приводимое Чипманом [133]:

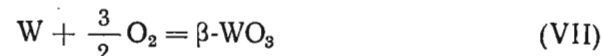
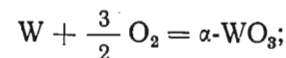


$$\text{VI. } \Delta Z_{T,\text{VI}}^0 = -59251 + 0,871T \ln T - 0,0475T^2 + \frac{40800}{T} + 6,8085T.$$

Таблица 46
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 $\alpha\text{-WO}_3$ и $\beta\text{-WO}_3$ ВОДОРОДОМ

Температура °K	Изобарный потенциал	$\Delta Z_{T,V}^0$, ккал/моль
	$\alpha = \text{WO}_3 + \text{H}_2$	$\beta = \text{WO}_3 + \text{H}_2$
873	7,60	8,37
923	6,60	7,10
1023	4,50	4,70
1064	3,60	3,75
1073	3,45	3,50
1173	1,40	1,10

Комбинируя величины $\Delta Z_{T,V}^0$ и $\Delta Z_{T,\text{VI}}^0$ получили для реакций



$$\text{VII. } \Delta Z_{T,\text{VII}}^0 = 3 \Delta Z_{T,\text{VI}}^0 - \Delta Z_{T,V}^0.$$

Значения ΔZ_T^0 для реакции (VI) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ и (VII) $\text{W} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \alpha\text{-WO}_3$ при температурах опыта помещены в табл. 47, а значения ΔZ_T^0 для реакции (VII) $\text{W} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \beta\text{-WO}_3$ в табл. 48.

Для вычисления изобарного потенциала образования $\beta\text{-WO}_3$ были использованы следующие уравнения $C_P = f(T)$:

$$\text{для } \text{O}_2 \quad C_P = 7,52 + 0,81 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,90 \cdot 10^5}{T^2} \quad [134];$$

$$\text{для } \text{W} \quad C_P = 5,65 + 0,866 \cdot 10^{-3} T \quad [134];$$

$$\text{для } \beta\text{-WO}_3 \quad C_P = 16,356 + 10,67 \cdot 10^{-3} T \quad [92].$$

По методу Темкина и Шварцмана [135], позволяющему обой-

Таблица 47

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ
3H₂O и α-WO₃

Температура T, °K	Изобарный потенциал образования	
	3H ₂ O	α-WO ₃
	-3 ΔZ _T ^{VI} ккал/моль	ΔZ _T ^{VII} ккал/моль
873	143,23	150,8
927	141,30	147,9
1023	137,37	141,9
1073	135,39	138,9
1173	131,49	132,8
1232	128,98	129,0

Таблица 48

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ β-WO₃

Температура T, °K	Изобарный потенциал образования β-WO ₃
	ΔZ _T ^{VIII} ккал/моль
873	151,87
903	149,725
965	145,80
1023	142,115
1064	139,51

ти вычисление констант интегрирования J и ΔH в уравнении $\Delta Z_T^0 = f(T)$, Васильевой, Герасимовой и Симановым [94, 95] были вычислены для реакции образования α- и β-WO₃ из простых веществ: $W + \frac{3}{2} O_2 = \alpha-WO_3$; $W + \frac{3}{2} O_2 = \beta-WO_3$ термодинамические характеристики при стандартных условиях:



$$\Delta H_{298}^0 = -203,0 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta H_{298}^0 = -205,3 \text{ ккал/моль};$$

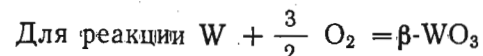
$$\Delta Z_{298}^0 = -184,7 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z_{298}^0 = -186,2 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = -61,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \quad \Delta S_{298}^0 = -63,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta S_{298}^0 = 20,0 \text{ э.е.}; \quad \Delta S_{298}^0 = 17,6 \text{ э.е.}$$

Для реакции $W + \frac{3}{2} O_2 = \alpha-WO_3$ зависимость ΔZ_T^0 от температуры выражается уравнением

$$\text{VIII. } \Delta Z_T^0 = -203\,000 + 61,6T - (-0,574M_0 + 8,589 \cdot 10^{-3}M_1 + 1,35 \cdot 10^{-5}M_{-2}).$$



$$8) \Delta Z_T^0 = -205,3 + 63,9T - (0,574M_0 - 0,8586 \cdot 10^{-3}M_1 - 1,35 \cdot 10^{-5}M_{-2}),$$

где M₀, M₁ и M₋₂ есть величины, численные значения которых

при различных температурах приводятся в таблице Темкина и Шварцмана [135].

Вычисленные по уравнениям (VIII) и (8) значения ΔZ_T^0 при некоторых температурах опыта представлены соответственно в табл. 49 и 50.

Значения ΔZ_T^0 табл. 49 отличаются от величин, приведенных в табл. 47 не более чем на 0,5%, а значения ΔZ_T^0 табл. 50 от табл. 48 не более чем на 0,3%.

Таким образом, равновесие восстановления окислов вольфрама водородом позволяет рассчитать термодинамические функции образования трехоксида вольфрама из элементов.

Однако недостаточная точность измерения высоких кон-

Таблица 49

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ α-WO₃,
ВЫЧИСЛЕННЫЙ ИЗ УРАВНЕНИЯ (VIII)

Температура T, °K	Изобарный потенциал -ΔZ _T ⁰ , ккал/моль
873	151,0
923	148,0
1023	142,6
1073	139,8

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ β-WO₃,
ВЫЧИСЛЕННЫЙ ИЗ УРАВНЕНИЯ (8)

Температура T, °K	Изобарный потенциал -ΔZ _T ⁰ , ккал/моль
298	186,20
673	162,95
873	151,10
965	145,63
1073	139,49
1273	128,20

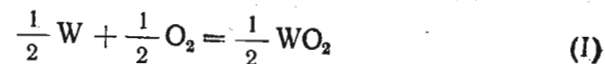
Таблица 51

ЗА ВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНЫХ
ПОТЕНЦИАЛОВ -ΔZ_T⁰
ОБРАЗОВАНИЯ $\frac{1}{2} WO_2$
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура °K	Изобарный потенциал образования, ккал	
	-ΔZ _T ⁰ _I	-ΔZ _T ⁰ _{II}
973	48,8±1,5	49,5
1073	47,0±1,5	47,5
1173	45,2±1,5	45,4
1273	43,3±1,5	43,3

стант равновесия и зависимость точности вычисляемых данных от величин для водяного пара приводят к необходимости определения термодинамических функций образования окислов вольфрама из элементов другим независимым путем. Для этой цели Герасимов и др. [76] выбрали метод электродвижущих сил.

Для реакции



было найдено уравнение

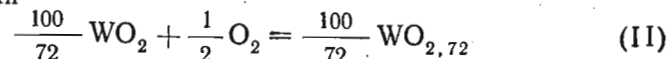
$$\Delta Z_{T_I}^{\circ} = -68542 - 7,21T \lg T +$$

$$+ 1,26 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 40,62T \text{ кал},$$

охватывающее опытные данные в пределах от 943 до 1230° К.

Рассчитанные по этому уравнению значения $\Delta Z_{T_I}^{\circ}$ в интервале 973—1273° К и значения $\Delta Z_{T_I}^{\circ}$ для реакции (I) при этих температурах, полученные Васильевой, Герасимовым и Симановым [132] из равновесных данных, представлены в табл. 51.

Для реакции



$$\Delta Z_{T_{II}}^{\circ} = -65300 - 7,21T \lg T +$$

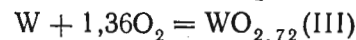
$$+ 1,26 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 39,93T \text{ кал}.$$

Таблица 52
ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНЫХ
ПОТЕНЦИАЛОВ $-\Delta Z_{T_I}^{\circ}$ И $-\Delta Z_{T_{II}}^{\circ}$
ОБРАЗОВАНИЯ $\frac{100}{72} \text{WO}_{2,72}$
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура °К	Изобарный потенциал образования, ккал	
	$-\Delta Z_{T_{II}}^{\circ}$	$-\Delta Z_{T_I}^{\circ}$
923	47,1±0,5	47,2
1023	45,4±0,5	45,4
1123	43,7±0,5	43,6
1173	42,8±0,5	42,7

Это уравнение охватывает данные при температурах в пределах 900—1173° К. Рассчитанные по нему значения $\Delta Z_{T_{II}}^{\circ}$ в интервале 923—1173° К и значения $\Delta Z_{T_{II}}^{\circ}$ для реакции (II), полученные Васильевой, Герасимовым и Симановым [132] из равновесных данных, представлены в табл. 52.

Комбинирование решений (I) и (II) соответственно дает для реакции



уравнение

$$\Delta Z_{T_{III}}^{\circ} = -184106 + 9,23T \lg T +$$

$$+ 3,43 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,28 \cdot 10^5 T^{-1} + 109,9T.$$

Для расчета стандартных термодинамических величин Герасимов и соавторы [76] использовали теплоемкости O_2 и W , данные в справочнике Бричке и соавторов [136], а для WO_2 уравнение $C_p = 17,83 + 1,89 \cdot 10^{-3} T - 3,342 \cdot 10^5 T^{-2}$ (точность $\pm 3\%$).

Используя эти значения, для реакции $\text{W} + \text{O}_2 = \text{WO}_2$ Герасимов и соавторы [76] получили уравнение

$$\Delta Z_T^{\circ} = -136,6 - T(4,66M_0 + 0,21M_1 - 2,44M_{-2}) + 41,7T$$

(M_0, M_1, M_2 — коэффициенты уравнения Темкина — Шварцмана [135]), откуда

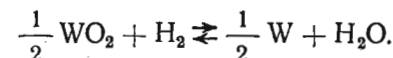
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -136,6 \pm 2 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -41,7 \pm 1,5 \text{ э. е.};$$

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = -124 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

Используя значение S_{298}° для W по Клузиусу и Цозине [77] и для O_2 по Келли [61], Герасимов [76] получил для WO_2 $S_{298}^{\circ} = 15,0 \pm 1,5 \text{ э. е.}$

Большие исследования по определению термодинамических величин для реакций восстановления окислов вольфрама водородом приведены Гриффисом [75, 79]. В работе [75], опубликованы результаты его исследования реакции



методом статического равновесия в температурном интервале от 500 до 1000°. Равновесие достигалось как со стороны восстановления, так и со стороны окисления. Равновесные данные для реакции $\frac{1}{2} \text{WO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{W} + \text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 53.

Таблица 53
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$

ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ $\frac{1}{2} \text{WO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{W} + \text{H}_2\text{O}$ [75]

Температура °С	$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	Начальные условия	Температура °С	$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	Начальные условия
500	0,112	Восстановление	600	0,218	Окисление
500	0,118	»	600	0,206	»
500	0,120	Окисление	700	0,356	»
500	0,121	»	700	0,346	Восстановление
500	0,120	Восстановление	700	0,348	Окисление
600	0,214	»	700	0,340	»
600	0,212	»	700	0,351	Восстановление
600	0,210	Окисление	700	0,355	»
600	0,208	Восстановление			

Продолжение табл. 53

Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Начальные условия	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Начальные условия
800	0,507	Восстановление	900	0,690	Восстановление
800	0,460	»	900	0,709	Восстановление
800	0,460	»	900	0,695	Окисление
800	0,515	Окисление	1000	0,931	Восстановление
800	0,520	Восстановление	1000	0,935	»
800	0,510	Окисление	1000	0,935	Окисление
900	0,694	»	1000	0,945	»
900	0,684	Восстановление	1000	0,937	»
900	0,705	Окисление	1000	0,934	Восстановление

ΔC_p для реакции $WO_2 + 2H_2 \rightarrow W + 2H_2O$ в пределах от 500 до 1000° было вычислено на основе литературных данных по теплоемкости C_p для H_2 , H_2O , [27], W [139] и по $C_p = 14,0$ ккал/град·моль, для WO_2 :

$$\Delta C_p = 6,98 + 4,32 \cdot 10^{-3}T - 0,08 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Из данных равновесия (табл. 53) и ΔC_p методами Σ -функций и наименьших квадратов были получены следующие уравнения для рассматриваемой реакции:

$$\Delta H_T^0 = 21000 - 6,96T + 2,16 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,08 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{T}.$$

$$\Delta Z_T^0 = 21000 + 6,96T \ln T - 2,16 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{0,04 \cdot 10^{-5}}{T} - 63,1T.$$

По ним были вычислены $\Delta H_{298}^0 = 19,4 \pm 0,2$ ккал/моль и $\Delta Z_{298}^0 = 13,9 \pm 0,2$ ккал/моль.

По значениям ΔZ_{298}^0 и ΔH_{298}^0 для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ [27] были рассчитаны теплота и изобарный потенциал ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 для реакции $W + O_2 = WO_2$: $\Delta H_{298}^0 = -135,0 \pm 0,3$ ккал/моль и $\Delta Z_{298}^0 = -123,1 \pm 0,3$ ккал/моль. Теплота образования окисла WO_2 была получена также прямым сгоранием в калориметрической бомбе. Таким же методом были определены и теплоты сгорания окислов WO_3 , $WO_{2,72}$ и $WO_{2,90}$. Теплота образования WO_3 по калориметрическим данным [59] приведена ниже:

	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль
$W + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow WO_3$	199,5 198,5 199,1
$WO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow WO_3$	62,0 61,4 60,8 62,3
$WO_{2,72} + \frac{0,28}{2} O_2 \rightarrow WO_3$	15,0 16,2 17,1 15,8
$WO_{2,90} + \frac{0,10}{2} O_2 \rightarrow WO_2$	4,7 5,9 6,2 6,4

Эти данные были использованы для определения теплот образования окислов вольфрама. Значения ΔH_{298}^0 для них приведены в табл. 54.

Таблица 54
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ ВОЛЬФРАМА [75]

Окислы	Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Метод определения	Значение $-\Delta H_{298}^0$ по литературным данным
WO_3	199 ± 1	Сгорание	$200,2 \pm 0,10$ [101]
WO_2	137 ± 1	»	135 [71]
WO_2	$135,0 \pm 0,3$	Равновесие	134 ± 2 [71]
$WO_{2,72}$	183 ± 1	Сгорание	—
$WO_{2,90}$	193 ± 1	»	—

Значения стандартной энтропии для W и O_2 [140] были использованы для расчета стандартной энтропии WO_2 , $S_{298}^0 = 17,1 \pm 1,0$ э. е.

В работе [79] Гриффис приводит термодинамические данные подробного изучения гетерогенного равновесия $WO_3 + H_2$ на усовершенствованной установке методом статического равновесия. Гриффис [79] отмечает, что ранее полученные им результаты [75] недостаточно точны из-за неучета термической диффузии при исследовании. Данные работы [75] более точны. Они

были использованы для расчета стандартных теплот образования и энтропии твердых окислов WO_2 , $WO_{2,72}$, $WO_{2,90}$ и WO_3 .

Все данные были получены путем попеременного восстановления и окисления образцов; они приведены в табл. 55—58.

Таблица 55

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ $WO_3 - H_2 - WO_{2,90} - H_2O$

Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
600	2,30	700	5,10	800	8,40
600	2,21	700	4,91	800	9,20
600	2,29	700	5,30	800	9,61
600	2,28	700	5,24	800	9,12
600	2,25	700	5,05	800	9,61
600	2,32	700	5,12	800	9,54

Таблица 56

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ $WO_{2,90} - H_2 - WO_{2,72} - H_2O$

Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
600	1,20	700	3,20	800	7,20
600	1,25	700	3,10	800	7,37
600	1,17	700	3,27	800	7,02
600	1,19	700	3,30	800	7,15
600	1,21	700	3,17	800	7,20
600	1,23	700	3,22	800	7,10

Изменение теплоемкости ΔC_p для равновесных реакций были вычислены на основе значений C_p для H_2 , H_2O , WO_3 [27], W [78] и по правилу Коппа для окислов вольфрама. Данные табл. 55—58 были обработаны методами Σ -функции и наименьших квадратов. Для вычисления ΔH_T^0 и ΔZ_T^0 для каждого окисла были использованы величины $\Delta Z_{298}^0 = 109\,200$ кал/моль и $\Delta H_{298}^0 = -115\,600$ кал/моль для реакции $2H_2 + O_2 =$

Таблица 57

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ $WO_{2,72} - H_2 - WO_2 - H_2O$

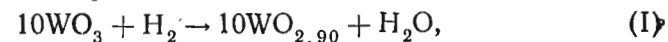
Температура, °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура, °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура, °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура, °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
600	0,880	700	1,10	800	1,31	900	1,50
600	0,892	700	1,05	800	1,29	900	1,45
600	0,894	700	1,13	800	1,35	900	1,54
600	0,873	700	1,08	800	1,33	900	1,48
600	0,850	700	1,10	800	1,27	900	1,51
600	0,861	700	1,05	800	1,33	900	1,47

Таблица 58

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ $WO_2 - H_2 - W - H_2O$

Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Температура °C	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
600	0,175	700	0,265	900	0,540
600	0,168	700	0,263	900	0,550
600	0,178	800	0,390	900	0,525
600	0,164	800	0,385	900	0,531
600	0,173	800	0,394	1000	0,687
600	0,171	800	0,401	1000	0,667
700	0,269	800	0,388	1000	0,690
700	0,272	800	0,386	1000	0,665
700	0,260	900	0,535	1000	0,670
700	0,267	900	0,521	1000	0,683

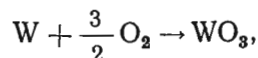
$= 2H_2O$ [27]. Для вычисления стандартных энтропий окислов были использованы величины S_{298}^0 для W и O_2 [140]. Результаты этих расчетов приведены ниже:



$$\Delta H_T^0 = 42300 + 1,90T - 33,1 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,04 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T},$$

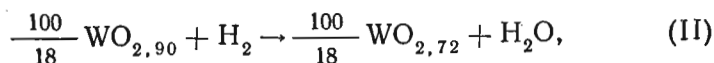
$$\Delta Z_T^\circ = 42300 - 1,90T \ln T + 33,1 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{0,02 \cdot 10^5}{T} - 66,0T,$$

$$\Delta H_{298}^\circ = +39,9 \pm 1,0 \text{ ккал}, \quad \Delta Z_{298}^\circ = +22,4 \pm 1,0 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -202,8 \pm 1,4 \text{ ккал/г-атом},$$

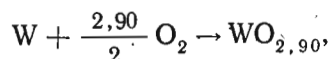
$$S_{298}^\circ(WO_3) = 19,1 \pm 1,4 \text{ кал/г-атом} \cdot W \cdot \text{град.}$$



$$\Delta H_T^\circ = 19100 - 3,35 \cdot T + 0,89 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,04 \cdot 10^5}{T},$$

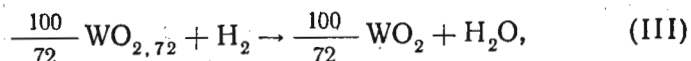
$$\Delta Z_T^\circ = 19100 - 3,35T \ln T - 0,89 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,02 \cdot 10^5}{T} - 44,1T,$$

$$\Delta H_{298}^\circ = +18,2 \pm 1,0 \text{ ккал}, \quad \Delta Z_{298}^\circ = +11,6 \pm 1,0 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -193,1 \pm 1,4 \text{ ккал/г-атом}.$$

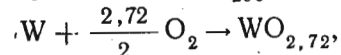
$$S_{298}^\circ(WO_{2,90}) = 23,6 \pm 1,4 \text{ кал/г-атом} \cdot W \cdot \text{град.}$$



$$\Delta H_T^\circ = 6110 - 3,35T + 0,89 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{0,04 \cdot 10^5}{T},$$

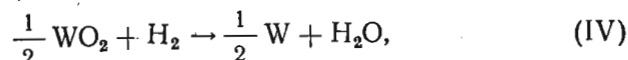
$$\Delta Z_T^\circ = 6110 + 3,35T \ln T - 0,89 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,02 \cdot 10^5}{T} - 28,6T.$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 5,2 \pm 1,0 \text{ ккал}, \quad \Delta Z_{298}^\circ = 3,2 \pm 1,0 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -180,3 \pm 1,4 \text{ ккал/г-атом},$$

$$S_{298}^\circ(WO_{2,72}) = 25,0 \pm 1,4 \text{ кал/г-атом} \cdot W \cdot \text{град}$$



$$\Delta H_T^\circ = 10125 - 3,48T + 1,08 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{0,04 \cdot 10^5}{T},$$

$$\Delta Z_T^\circ = 10125 + 3,48T \ln T - 1,08 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{0,02 \cdot 10^5}{T} - 30,7T,$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 9,2 \pm 0,5 \text{ ккал}, \quad \Delta Z_{298}^\circ = 6,8 \pm 0,5 \text{ ккал},$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 134,0 \pm 0,7 \text{ ккал/г-атом},$$

$$S_{298}^\circ(WO_2) = 19,7 \pm 1,0 \text{ кал/г-атом} \cdot W \cdot \text{град.}$$

Для окислов вольфрама в табл. 59 приводятся для сравнения теплоты образования, вычисленные из равновесных и калориметрических данных. Сходимость этих величин хорошая.

Следует подчеркнуть, что данные Гриффиса [76] находятся в хорошем согласии с данными Васильевой, Герасимова и Симанова [95], причем в литературе отмечается, что данные Васильевой, Герасимова и Симанова [95] исключительно точные.

Морозова и Гецкина [82] сжигали $WO_{2,67}$ вместе с бензойной кислотой в прецизионном вакуумном калориметре и нашли для $W_{2,67}$ теплоту сгорания — $\Delta H_{\text{сгор}}^p = 24,8 \pm$

$\pm 0,2 \text{ ккал/г-формула}$. Вычисленная из этой величины теплота, образования $WO_{2,67}$, составляет — $175,5 \pm 0,2 \text{ ккал/г-формула}$.

Восстановление карбида вольфрама водородом

Реакция $W_5C_2 + 4H_2 = 5W + 2CH_4$ была изучена Шенком и соавторами [137]. На основании этих данных Келли [34] для этой реакции вывел следующие уравнения теплоты и изобарного потенциала:

$$\Delta H_T^\circ = 41100 + 7T \text{ кал};$$

$$\Delta Z_T^\circ = 41100 - 16,1T \lg T - 10,16T \text{ кал.}$$

Вычисленные по этим уравнениям стандартные теплота и изобарный потенциал реакции соответственно равны:

$$\Delta H_{298}^\circ = 43190 \text{ кал};$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 26200 \text{ кал.}$$

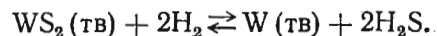
Восстановление сульфида вольфрама водородом

Сульфид вольфрама при нагревании до 800° в атмосфере водорода начинает восстанавливаться до металлического вольфрама

Таблица 59
ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ
ВОЛЬФРАМА

Окисел	ΔH_{298}° , ккал/г-атом	
	сгорание	равновесие
WO_3	-199 ± 1	$202,8 \pm 1,4$
$WO_{2,90}$	-193 ± 1	$193,1 \pm 1,4$
$WO_{2,72}$	-183 ± 1	$-180,3 \pm 1,4$
WO_2	-137 ± 1	$-134,0 \pm 0,7$

по реакции:



Условия равновесия этой реакции изучали Парравано и Малквори [106], которые приводят зависимость константы равновесия $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ от температуры:

Температура, °C	795	895	985	1065
$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	0,0140	0,0263	0,0420	0,0740

Глава II

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 7. МОЛИБДЕН МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 95,95$)

Кристаллическая структура, плотность и температура плавления

Изотопы молибдена. Молибден имеет семь изотопов [1]:

Массовое число	92	94	95	96	97	98	100
Содержание изотопов, %	15,84	9,04	15,72	16,53	9,46	23,70	9,63

Кристаллическая структура молибдена. Тип структуры A2, пространственная группа O_h^9 с $a = 3,1410 \text{ \AA}$ (Джett, Фут [2]; Овэн, Ибалл [3]; Ван Аркель [4]) и $a = 3,139 \text{ \AA}$ (Хэгт [5]).

Атомный объем и плотность молибдена. Атомный объем молибдена по данным Скотта [6] равен $9,38 \text{ см}^3/\text{г-атом}$, а по данным Симона и Цейдлера [7] $9,34 \text{ см}^3/\text{г-атом}$.

Плотность твердого молибдена, полученного из спрессованного порошка, подвергнутого спеканию и последующей отковке, равна $10,02 \text{ г/см}^3$. Этот же молибден, но уже в виде проволоки диаметром 3,75 и 0,25 мм имеет плотность 10,04 и $10,29 \text{ г/см}^3$ соответственно [8]. Молибден в виде необработанного металла обладает плотностью 10,16, в виде же очень чистого порошка плотность его равна $10,281 \text{ г/см}^3$ [9]. Хюл [10] и Давей [11] рассчитали плотность молибдена из рентгенографических данных. Она соответственно равна 10,16 и $10,21 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. По подсчетам Нейбургера [12] и Овена с Ибаллом [3] она равна $10,231 \text{ г/см}^3$.

Термическое расширение молибдена. Ниже приведены коэффициенты линейного расширения α сильно наклепанной молибденовой проволоки при различных температурах [13]:

Температура, °C	25—100	500	1000	1500	2000
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$	4,9	5,1	5,5	6,2	7,2

Демарквей [13] предложил уравнения, выражающие зависимость α от температуры: для 20—1300°

$$\alpha_t = 4,65 \cdot 10^{-6} + 0,9 \cdot 10^{-9} t,$$

для 1300—2250°

$$\alpha_t = 6,8 \cdot 10^{-3} t^{-1} - 5,0 \cdot 10^{-6} + 4,4 \cdot 10^{-9} t.$$

Эдвардс с сотрудниками [14] определили термическое расширение молибдена в интервале от 1100 до 2500° К. Оно имеет следующую температурную зависимость:

$$\frac{\Delta \alpha_0}{\alpha} = 0,987 \cdot 10^{-3} + 2,4 \cdot 10^{-6} (T - 273) + 2,2 \cdot 10^{-9} (T - 273)^2.$$

Температура плавления молибдена. Полученные разными авторами значения температуры плавления молибдена приведены в табл. 60.

Таблица 60

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Температура плавления °С	Метод	Год	Автор	Литературный источник
2567 ± 40	Оптический	1923	Пирани и Альтертум	[15]
2622 ± 40	»	1925	Вортинг	[16]
2450	В атмосфере азота	1948	Ольшанский	[17]

В табл. 61 приведены значения температуры плавления молибдена, рекомендуемые рядом авторов.

Таблица 61

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА
(рекомендуемые значения)

Температура плавления °К	Год	Автор	Литературный источник
2895	1927	Ландольт—Бернштейн	[18]
2840 — 2895	1939	Ван Аркель	[28]
2895	1949	Стэлл	[20]
2883	1952	Россини с сотр.	[21]
2873	1956	Кубашевский, Эванс	[22]
2890	1956	Стэлл и Синке	[23]

Авторы справочного руководства рекомендуют для температуры плавления молибдена значение 2890° К.

Давление насыщенного пара и температура кипения

Температура кипения молибдена. В табл. 62 представлены значения температуры кипения молибдена, определенные из опытных данных, в табл. 63 — рекомендуемые ее значения.

Таблица 62

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ДАННЫХ КРИВОЙ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Температура кипения °С	Год	Автор	Литературный источник
3617	1914	Лэнгмюр и Маккей	[24]
3560	1920	Лимит	[25]
5687	1927	Джонс с сотр.	[26]

Таблица 63

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ МОЛИБДЕНА
(рекомендуемые значения)

Температура кипения °К	Год	Автор	Литературный источник
5077	1935	Келли	[27]
3833—5960	1939	Ван Аркель	[28]
5550	1956	Кубашевский, Эванс	[22]
5100	1956	Стэлл и Синке	[23]

Авторы справочного руководства для температуры кипения молибдена рекомендуют 5100° К.

Температура возгонки молибдена. По опытным данным Цвиккера [29], металлический молибден сублимирует при температуре 4507°.

Давление насыщенного пара молибдена. Первые данные о давлении пара молибдена были получены Лэнгмюром и Маккеем [24] из опытных данных при изучении скорости испарения молибденовой проволоки. Они приведены в табл. 64.

Таблица 64

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МОЛИБДЕНА (24)

Температура °К	Скорость испарения г/см ² ·сек	Давление пара, мм рт. ст.
1800	0,0863·10 ⁻⁹	6,43·10 ⁻⁹
2000	10,0000·10 ⁻⁹	789,00·10 ⁻⁹
2200	0,4800·10 ⁻⁶	39,60·10 ⁻⁶
2400	12,0000·10 ⁻⁶	1027,00·10 ⁻⁶
2600	1,7910·10 ⁻⁴ •	160,00·10 ⁻⁴
2800	18,1000·10 ⁻⁴	1679,00·10 ⁻⁴

Давление пара молибдена по измерениям Джонса, Лэнгмюра и Маккея [26] в интервале температур от 1000° К до температуры кипения представлено в табл. 65.

Таблица 65

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МОЛИБДЕНА [26]

Температура °К	Скорость испарения г/см ² ·сек	Давление пара бары	Температура °К	Скорость испарения г/см ² ·сек	Давление пара бары
1000	1,37·10 ⁻²⁴	1,01·10 ⁻¹⁹	3400	5,60·10 ⁻³	7,70·10 ²
1400	1,29·10 ⁻¹⁵	1,13·10 ⁻¹⁰	3800	3,50·10 ⁻²	5,10·10 ³
1800	1,06·10 ⁻¹⁰	1,05·10 ⁻⁶	4200	1,50·10 ⁻¹	2,30·10 ⁴
2200	1,30·10 ⁻⁷	1,43·10 ⁻²	4800	7,70·10 ⁻¹	1,30·10 ⁵
2600	1,57·10 ⁻⁵	1,87	5200	1,80	3,00·10 ⁵
3000	5,00·10 ⁻⁴	64,00	5900*	5,60	1,00·10 ⁶

* Точка кипения

Давление пара молибдена в пределах от 1200 до 2500° К определил Цвиккер [29] (табл. 66).

Таблица 66

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МОЛИБДЕНА [29]

Температура °К	Скорость испарения г/см ² ·сек	Давление пара мм рт. ст.	Температура °К	Скорость испарения г/см ² ·сек	Давление пара мм рт. ст.
1200	1,23·10 ⁻²⁰	7,47·10 ⁻¹⁹	2000	2,07·10 ⁻⁹	1,62·10 ⁻⁷
1400	1,20·10 ⁻¹⁶	7,88·10 ⁻¹⁵	2200	7,30·10 ⁻⁸	6,07·10 ⁻⁶
1600	1,23·10 ⁻¹³	8,63·10 ⁻¹²	2400	1,40·10 ⁻⁶	1,20·10 ⁻⁴
1800	2,82·10 ⁻¹¹	2,10·10 ⁻⁹	2500	5,03·10 ⁻⁶	4,41·10 ⁻⁴

Лэнгмюр и Маккей [24] вывели для скорости испарения и давления пара в зависимости от температуры следующие уравнения:

$$\lg m = 17,11 - \frac{38600}{T} - 1,76 \lg T,$$

$$\lg p = 17,11 - \frac{38600}{T} - 1,26 \lg T \text{ мм рт. ст.}$$

На основании экспериментальных данных этих авторов Лимпт [25] вывел уравнение для кривой давления пара, принимая температуру кипения молибдена равной 3833° К:

$$\pi = -\frac{37040}{T} + 9,67,$$

где π — бриггов логарифм давления пара, ат.

Согласно Ван Аркелю [28] твердый молибден при 2000—2900° имеет давление насыщенного пара, выраженное уравнением вида:

$$\lg P = -\frac{34000}{T} + 0,045 \lg T - 0,000271T + 10,88;$$

для жидкого молибдена при 2900—3500° давление пара выражается уравнением

$$\lg P = -\frac{32150}{T} + 0,045 \lg T - 0,000271T + 10,24.$$

Эдвардс с сотрудниками [30] определил давление пара молибдена методом испарения в вакууме. Для интервала температур 2151—2462° К они дали уравнение:

$$R \ln P = -\frac{15550}{T} - 3,452 \cdot 10^{-3}T + 41,60.$$

Измерения были проведены со следующей степенью точности: температура $\pm 3,4^\circ$, время ± 5 сек., потеря веса $\pm 0,0001$ г, поверхность $\pm 0,0025$ см².

Кубашевский и Эванс [22], ссылаясь на Эдвардса с сотрудниками [30], для давления пара твердого молибдена рекомендуют уравнение: $\lg P$ (мм рт. ст.) = $-\frac{31060}{T} - 0,2 \lg T +$

+ 9,41 в интервале (2980° К — температура плавления).

В сводке Келли [27] приводятся следующие значения давления пара жидкого молибдена:

Температура, °К	3000	3330	3750	4300	4580	4810	5077
Давление, мм рт. ст.	0,076	0,76	7,6	76	190	380	760

В табл. 67 приведены величины давления пара жидкого молибдена по Стэлли [20].

Таблица 67
ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО МОЛИБДЕНА ПО СТЭЛЛУ [20]

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
3375	1	4132	40	4595	200
3666	5	4237	60	4826	400
3808	10	4382	100	5077	760
3963	20				

На рис. 1 приведен график зависимости $\lg P$ от $\frac{1}{T}$ для жидкого молибдена, построенный по данным Келли [27] и

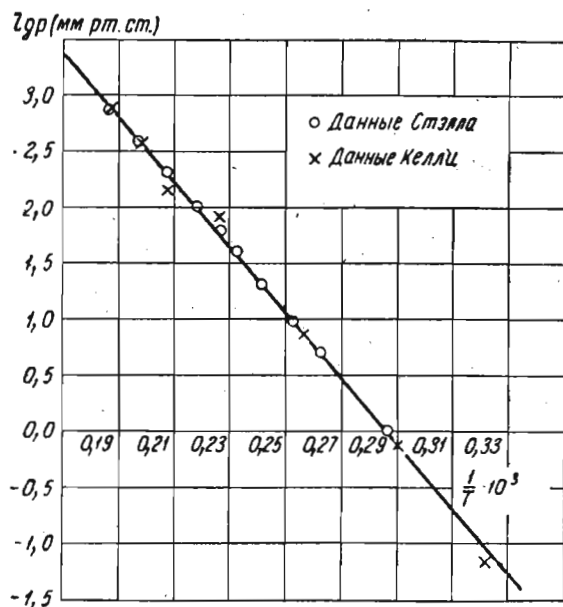


Рис. 1. Давление насыщенного пара молибдена

Стэлла [20]. Как видно из рисунка, точки Стэлла [20] лучше ложатся на прямую, чем точки Келли [27]. Поэтому данные Стэлла [20], являющиеся средними из данных ряда авторов, можно рекомендовать использовать в термодинамических расчетах.

Теплоемкость, изменение теплоемкости при испарении и возгонке, теплота, энтропия и изобарный потенциал плавления, кипения и возгонки

Теплоемкость молибдена. В табл. 68 и 69 приведены средние и истинные удельные и атомные теплоемкости молибдена по данным некоторых авторов.

Таблица 68
СРЕДНЯЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОЛИБДЕНА

Температура °C	Удельная теплоемкость кал/г·град	Автор	Литературный источник
20—77	0,0141	Дьюар	[31]
85—253	0,0555	Ричардс и Джексон	[32]
288—364	0,0723	Дефак и Гюнтер	[33]
288—537	0,0735		
288—713	0,0740	Штюкер	[34]
293—373	0,0647		
293—823	0,0722	Штерн	[35]
273—373	0,06054		
273—714,5	0,06333	Вюст, Мейтен, Дюрер	[36]
373—1773	0,06227—0,0781		
233	0,0564	Купер и Ланстрат	[38]
248	0,0071		
273	0,0589		

Таблица 69
ИСТИННАЯ АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОЛИБДЕНА

Температура °C	Атомная теплоемкость кал г·атом·град	Автор	Литературный источник	Температура °C	Атомная теплоемкость кал г·атом·град	Автор	Литературный источник
10	0,010	Келли	[37]	56,00	1,230	Симон и Цейдлер	[7]
15,97	0,040	Симон и Цейдлер	[7]	64,3	1,640		
17,97	0,044			69,5	1,900		
20,66	0,073	Келли	[37]	91,6	2,88	Келли	[37]
25	0,13			100	3,19		
27,54	0,172	Симон и Цейдлер	[7]	105,6	3,38	Симон и Цейдлер	[7]
31,52	0,264			112,8	3,63		
34,04	0,331			120,4	3,84		
38,10	0,459	Келли	[37]	144,6	4,38	Келли	[37]
50	0,94			150	4,49		

Продолжение табл. 69

Температура °C	Атомная теплоемкость кал г-атом·град	Автор	Литературный источник	Температура °C	Атомная теплоемкость кал г-атом·град	Автор	Литературный источник
200	5,10	Келли	[37]	1400	7,45	Стэлл и Синке	[23]
200,2	5,09	Симон	[7]	1500	7,65		
274,7	5,53	и Цейдлер	[37]	1600	7,83		
298,1	5,61	Келли	[21]	1700	8,00		
298	5,61	Россини с сотр.	[21]	1800	8,18		
298	5,68	Стэлл и Синке	[23]	1900	8,35	Стэлл и Синке	[23]
300	5,69			2000	8,52		
400	5,97			2100	8,69		
500	6,15			2200	8,85		
600	6,28			2300	9,02		
700	6,35			2400	9,19		
800	6,44			2500	9,36		
900	6,55			2600	9,53		
1000	6,70			2700	9,70		
1100	6,86			2800	9,87		
1200	7,05			2900	10,00		
1300	7,24			3000	10,00		

Теплоемкость газообразного молибдена по Стэллу и Синке [23] приведена в табл. 70.

Таблица 70
ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОЛИБДЕНА ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [23]

Температура, °K	Атомная тепло- емкость кал/г·град	Температура, °K	Атомная тепло- емкость кал/г·град	Температура, °K	Атомная тепло- емкость кал/г·град
298	4,9680*	1100	4,97	2100	5,18
298	4,97	1200	4,97	2200	5,25
300	4,97	1300	4,97	2300	5,34
400	4,97	1400	4,98	2400	5,44
500	4,97	1500	4,98	2500	5,56
600	4,97	1600	5,00	2600	5,69
700	4,97	1700	5,02	2700	5,84
800	4,97	1800	5,04	2800	6,00
900	4,97	1900	5,08	2900	6,19
1000	4,97	2000	5,13	3000	6,39

* Из сводки Россини и др. [21].

В табл. 71 приведены уравнения, предложенные различными исследователями для определения удельной и атомной теплоемкости молибдена в зависимости от температуры.

Таблица 71
УРАВНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ И АТОМНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ МОЛИБДЕНА

Уравнение	Интервал температур	Автор	Литературный источник
$C_p = 4,88 + 2,48 \cdot 10^{-3} \cdot T$	—	Джонс с сотр.	[26]
$C_v = 85 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$	16—34°K	Купер и Ланстрат	[38]
$c_p = 0,05973 + 16,19 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0—444,5°С	Штерн	[35]
$c_p = 0,06069 + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot T - \frac{361}{T}$	0—500°С	Брансон с сотр.	[39]
$c_p = 0,0593 + 1,3 \cdot 10^{-5} (T+40) - \frac{8,0265}{(T+40)^{1,06}}$	От -40 до 250°С	Купер и Ланстрат	[38]
$*C_p = 5,48 + 1,30 \cdot 10^{-3} \cdot T$	298—1800°K	Келли	[40]
$C_p(t) = 5,69 + 1,88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,503 \times 10^{-5} T^{-2}$	До 1773°K	Келли	[27]
$C_p(c) = 4,97$			

* Точность этого уравнения 1%.

Теплота плавления молибдена. $L_{пл} = 1000 - 5000$ кал/г-атом [25]; $L_{пл} = 6600$ кал/г-атом [27]; $L_{пл} = 6,6 \pm 0,7$ ккал/г-атом [22]; $L_{пл} = 6,6$ ккал/г-атом [23].

Энтропия плавления молибдена. По данным Келли [27], энтропия плавления молибдена $\Delta S_{пл}^0 = 2,3$ э. е.

Изменение теплоемкости при испарении молибдена. Изменение теплоемкости при испарении молибдена соответствует $\Delta C_p = -5$ кал/град·г-атом [27].

Теплота испарения молибдена. Значения теплоты испарения молибдена приведены в табл. 72.

Таблица 72

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Температура °K	Теплота испарения кал/г-атом	Автор	Литератур- ный источник
0	177000	Лэнгмюр и Маккей	[24]
0	154000	Цвиккер	[29]
0	146000	Джонс с сотр.	[26]
0	170400	Симон и Цейдлер	[7]
0	155550	Эдвардс с сотр.	[30]
0	142000	Стэлл и Синке	[23]
Точка кип.	169600	Лимпт	[25]
298,1	152310	} Келли	[27]
5077	128415		
5550	121,0±9,0		
	ккал/г-атом	Кубашевский, Эванс	[22]

Энтальпия испарения молибдена. При 5077° K $\Delta S_{исп} = 25,3 \text{ кал/град} \cdot \text{г-атом}$ [27].

Изобарный потенциал испарения молибдена. По Келли [27] $\Delta Z_{исп}^0 = 153800 + 11,5 T \lg T - 72,91 T$,

откуда $\Delta Z_{298}^0 = 140549 \text{ кал/г-атом}$.

Изменение теплоемкости при возгонке молибдена. Изменение теплоемкости при возгонке молибдена равно $\Delta C_p = -0,72 - 1,88 \cdot 10^{-3} T + 0,503 \times 10^5 T^{-2} \text{ кал/г-град-атом}$ [27].

Теплота возгонки молибдена. Теплота возгонки молибдена при 298—3000° K приведена в табл. 73 [23].

Таблица 73

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ МОЛИБДЕНА [23]

Температура, °C	Теплота возгонки кал/г-атом	Температура, °C	Теплота возгонки кал/г-атом	Температура, °C	Теплота возгонки кал/г-атом
298	155500*	1100	156394	2100	153607
298	157500	1200	156191	2200	153259
300	157498	1300	155968	2300	152879
400	157411	1400	155725	2400	152518
500	157300	1500	155473	2500	152137
600	157175	1600	155192	2600	151749
700	157036	1700	154903	2700	151366
800	156893	1800	154596	2800	150978
900	156740	1900	154282	2900	143997**
1000	156577	2000	153952	3000	143626**

* Из сводки Россини с сотрудниками [21].

** Теплота испарения.

Теплота возгонки молибдена при температуре плавления $L_{возг} = 134,5 \pm 7,0 \text{ ккал/г-атом}$ [22].

Зависимость теплоты возгонки от температуры была получена Келли [27]:

$$L_{возг} = 155960 - 0,72T - 0,94 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,503 \cdot 10^5 T^{-2},$$

откуда $L_{298}^{возг} = 155493 \text{ кал/г-атом}$.

Изобарный потенциал возгонки молибдена. Стэлл и Синке [23] рассчитали изобарный потенциал возгонки молибдена для интервала температуры от 298 до 3000° K. Рассчитанные величины $\Delta Z_{возг}$ представлены в табл. 74. Здесь же помещен и $\lg K_p$ для процесса возгонки.

Таблица 74

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОЗГОНКИ МОЛИБДЕНА
И K_p ДЛЯ ПРОЦЕССА ВОЗГОНКИ

T, °K	$L_{возг}$ кал/г-атом	$-\lg K_p$	T, °K	$L_{возг}$ кал/г-атом	$-\lg K_p$	T, °K	$L_{возг}$ кал/г-атом	$-\lg K_p$
298	144200	—	1100	117905	23,427	2100	83503	8,721
298	146578	107,449	1200	114419	20,840	2200	80505	7,997
300	146509	106,740	1300	110936	18,651	2300	77163	7,332
400	142859	78,061	1400	107467	16,777	2400	73894	6,728
500	139230	60,861	1500	104053	15,161	2500	70637	6,175
600	135629	49,406	1600	100632	13,745	2600	67379	5,663
700	132046	41,230	1700	97222	12,498	2700	64129	5,190
800	128477	35,101	1800	93846	11,393	2800	60930	4,755
900	124943	30,342	1900	90480	10,407	2900	61260*	4,616*
1000	121427	26,540	2000	87132	9,520	3000	58426*	4,256*

* Эти цифры относятся к процессу испарения жидкого молибдена.

Зависимость изобарного потенциала возгонки молибдена от температуры может быть выражена следующим уравнением:

$$\Delta Z_{возг}^0 = 155960 - 1,66T \lg T + 0,94 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,2515 \cdot 10^5 T^{-1} - 42,31 \cdot T,$$

откуда $\Delta Z_{298}^0 = 144570 \text{ кал/г-атом}$ [27].

Энтальпия, энтропия и приведенный потенциал молибдена

Энтальпия молибдена. Значения энтальпии твердого молибдена представлены в табл. 75.

Данные таблицы охвачены уравнением (при 298—1800° K):

$$H_T - H_{298} = 5,48T + 0,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 1692 \text{ кал/г-атом}.$$

Точность этого уравнения, 0,5%.

Таблица 75
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО МОЛИБДЕНА

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}$ кал/г-атом
400	610	900	3765	1400	7250
500	1215	1000	4440	1500	7985
600	1830	1100	5125	1600	8740
700	2460	1200	5825	1700	9510
800	3150	1300	6530	1800	10300

Энтальпия твердого и газообразного молибдена по Стэлли и Синке [23] приведена в табл. 76 (соответственно вторая и третья колонки цифр).

Таблица 76
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО МОЛИБДЕНА

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом
298	0	0	1200	5790	4481	2200	13770	9529
300	11	9	1300	6510	4978	2300	14680	10059
400	595	506	1400	7250	5475	2400	15580	10598
500	1203	1003	1500	8000	5973	2500	16510	11147
600	1825	1500	1600	8780	6472	2600	17460	11709
700	2460	1996	1700	9570	6973	2700	18420	12286
800	3100	2493	1800	10380	7476	2800	19400	12878
900	3750	2990	1900	12000	7982	2900	26990*	13487
1000	4410	3487	2000	12040	8492	3000	27990*	14116
1100	5090	3984	2100	12900	9007			

* Для жидкого молибдена.

Энтропия молибдена. Атомная энтропия для твердого молибдена представлена в табл. 77.

Таблица 77
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО МОЛИБДЕНА
(рекомендуемые значения)

Энтропия кал/град·г-атом	Год	Автор	Литературный источник
6,83	1932	Келли	[41]
6,83	1930	Улих	[42]
6,83±0,5	1950	Келли	[37]
6,83±0,1	1956	Кубашевский, Эванс	[22]
6,83	1952	Россини с сотр.	[21]
6,83	1956	Стэлл и Синке	[23]

Согласно Келли [37] энтропия газообразного молибдена составляет $S_{298}^0 = 43,47 \pm 0,01$ кал/град·г-атом. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $S_{298}^0 = 43,462$ кал/град·г-атом.

Изменение энтропии твердого молибдена от 400 до 1800° К приведено в табл. 78 (Келли [40]).

Таблица 78
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО МОЛИБДЕНА [40]

$T, ^\circ K$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/град·г-атом	$T, ^\circ K$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/град·г-атом	$T, ^\circ K$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/град·г-атом
400	1,76	900	6,85	1400	9,91
500	3,12	1000	7,56	1500	10,42
600	4,24	1100	8,21	1600	10,91
700	5,21	1200	8,82	1700	11,38
800	6,07	1300	9,38	1800	11,83

Приведенный потенциал. Стэлл и Синке [23] рекомендуют значения энтропии и приведенного потенциала $\Phi'' = - \frac{Z^0 - H_{298}^0}{T}$ для твердого и газообразного молибдена при температурах от 298 до 3000° К. Значения этих величин приведены в табл. 79.

Таблица 79
ЭНТРОПИЯ И ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МОЛИБДЕНА [23]

$T, ^\circ K$	$S_{\text{ТВ}}^\circ$ кал/град·г-атом	$S_{\text{Г}}^\circ$ кал/град·г-атом	$\Phi_{\text{ТВ}}''$ кал/град·г-атом	$\Phi_{\text{Г}}''$ кал/град·г-атом
298	6,83	43,46	6,83	43,46
300	6,86	43,49	6,83	43,46
400	8,54	44,92	7,06	43,66
500	9,89	46,03	7,49	44,03
600	11,03	46,94	7,99	44,44
700	12,00	47,70	8,49	44,85
800	12,85	48,37	8,98	45,26
900	13,62	48,92	9,46	45,63
1000	14,32	49,47	9,91	45,99
1100	14,96	49,95	10,34	46,33
1200	15,57	50,38	10,75	46,65
1300	16,14	50,78	11,14	46,96
1400	16,68	51,15	11,51	47,24

Продолжение табл. 79

$T, ^\circ\text{K}$	$S_{\text{ТВ}}^\circ$ кал/град·г-атом	$S_{\text{Г}}^\circ$ кал/град·г-атом	$\Phi_{\text{ТВ}}''$ кал/град·г-атом	$\Phi_{\text{Г}}''$ кал/град·г-атом
1500	17,21	51,49	11,88	47,51
1600	17,71	51,81	12,23	47,77
1700	18,19	52,12	12,57	48,02
1800	18,65	52,40	12,89	48,25
1900	19,10	52,68	13,21	48,48
2000	19,53	52,94	13,51	48,70
2100	19,95	53,19	13,81	48,91
2200	20,36	53,43	14,11	49,10
2300	20,75	53,67	14,37	49,30
2400	21,14	53,90	14,65	49,49
2500	21,52	54,12	19,92	49,67
2600	21,89	54,34	15,18	49,84
2700	22,25	54,56	15,43	50,01
2800	22,61	54,77	15,69	50,18
2900	26,46*	54,99	17,16*	50,34
3000	26,80*	55,20	17,47*	50,50

* Последние две цифры относятся к энтропии и приведенному потенциалу жидкого молибдена.

§ 8. ОКИСЛЫ МОЛИБДЕНА

Существуют следующие окислы молибдена: MoO_3 — α -окись; $\text{MoO}_{2,889}$ или Mo_9O_{26} — β' -окись; $\text{MoO}_{2,875}$ или Mo_8O_{28} — β -окись; $\text{MoO}_{2,75}$ или Mo_4O_{11} — γ -окись и MoO_2 — δ -окись. Эти данные взяты из работы Хегедюша с сотрудниками [43], ссылающихся на Магнели.

Двуокись молибдена MoO_2 ($M = 127,95$)

Кристаллическая структура MoO_2 . Двуокись молибдена имеет искаженную кристаллическую структуру рутила (Брюер [44]). Константы решетки равны: $a = 5,61 \text{ \AA}$; $b = 4,84 \text{ \AA}$; $c = 5,53 \text{ \AA}$ и $\alpha = 119,6^\circ$ (Магнели [45]).

Молекулярный объем и плотность MoO_2 . Молекулярный объем MoO_2 равен $20 \text{ см}^3/\text{моль}$ (Бильтц [46]).

По данным Стефановича [47] плотность MoO_2 при 14° составляет $6,342 \text{ г/см}^3$.

Температура диспропорционирования MoO_2 . Согласно Брюеру [44] твердая двуокись молибдена диспропорционирует на твердый молибден и газообразный кислород при температуре $2250 \pm 50^\circ \text{K}$ и давлении 1 ат.

Давление насыщенного пара MoO_2 . Блекборн с сотрудниками [48] измерили давление пара окислов молибдена эффузионным методом Кнудсена. Было найдено, что некоторая часть твердой MoO_2 возгоняется без разложения, но большая часть ее диспропорционирует на газообразную MoO_3 и твердый молибден.

Теплота диспропорционирования MoO_2 . По данным Блекборна с сотрудниками [48], диспропорционирование твердой MoO_2 на газообразную MoO_3 и твердый молибден сопровождается тепловым эффектом, равным $\Delta H_0^\circ = 133,6 \text{ ккал/моль}$ MoO_3 .

Энергия диссоциации MoO_2 . Согласно Блекборну с сотрудниками [48], энергия диссоциации газообразной MoO_2 на газообразные атомные молибден и кислород составляет $D_0^\circ = 284,6 \text{ ккал/моль}$ при 0°K .

Энтропия MoO_2 . На основании собственных измерений теплоемкости MoO_2 при 51 — 298°K Кинг [49] вычислил стандартную энтропию, оказавшуюся равной $S_{298}^\circ = 11,06 \pm \pm 0,05 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$. По Тоносаки [50], стандартная энтропия MoO_2 составляет $19,3 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Кубашевский и Эванс [22] для стандартной энтропии MoO_2 рекомендуют $S_{298}^\circ = 13,6 \pm 2,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$. Большое расхождение значений абсолютной энтропии MoO_2 вызвано, очевидно, трудностью измерений теплоемкости MoO_2 из-за ее неустойчивости при нагревании.

Теплота образования MoO_2 . Тоносаки [50] для теплоты образования твердой MoO_2 нашел $\Delta H_{298}^\circ = -131,692 \text{ ккал/моль}$, по данным Стаскивица с сотрудниками [51], $\Delta H_{298}^\circ = -140,9 \text{ ккал/моль}$, по Микстеру [52], $\Delta H_{298}^\circ = -142,8 \text{ ккал/моль}$, по Маху [53], $\Delta H_{298}^\circ = -140,8 \text{ ккал/моль}$. Брюер [44] для теплоты образования MoO_2 рекомендует $\Delta H_{298}^\circ = -131,0 \pm 2 \text{ ккал/моль}$, Кубашевский и Эванс [22]— $\Delta H_{298}^\circ = -139,5 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}$, Россини [21]— $\Delta H_{298}^\circ = -130 \text{ ккал/моль}$.

Авторы справочного руководства рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -140,8 \text{ ккал/моль}$, определенное Махом [53].

Энтропия образования MoO_2 . Определенная Тоносаки [50] энтропия образования MoO_2 составляет $\Delta S_{298}^\circ = -36,5 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$. Брюер [44] рекомендует $\Delta S_{298}^\circ = -36,6 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Изобарный потенциал образования MoO_2 . Величина изобарного потенциала образования MoO_2 равна: $\Delta Z_{298}^\circ = -120 \text{ ккал/моль}$ [44] и $\Delta Z_{298}^\circ = -120,816 \text{ ккал/моль}$ [50].

Зависимость изобарного потенциала образования двуокиси молибдена по реакции $\text{Mo(тв)} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2(\text{тв})$ от абсолютной температуры выражается следующим уравнением: $\Delta Z_T = 140100 + 4,6 T \lg T - 55,8 T \text{ кал}$ (в интервале температур 298—1300° К). Точность уравнения составляет $\pm 6 \text{ ккал}$ [22].

Трехокись молибдена MoO_3 ($M = 143,95$)

Кристаллическая структура MoO_3 . Тип структуры DO_8 . Пространственная группа D_{2h}^{16} . Параметры решетки орторомбической структуры: $a = 3,9 \text{ \AA}$; $b = 13,8 \text{ \AA}$; $c = 3,7 \text{ \AA}$ [53, 54].

Молекулярный объем и плотность MoO_3 . По данным Хюльсмана и Бильца [55], молекулярный объем MoO_3 равен 30,69 при 21°; 30,47 при —78° и 30,29 $\text{см}^3/\text{моль}$ при —195°. Значения плотности MoO_3 приводятся в табл. 80.

Таблица 80

ПЛОТНОСТЬ MoO_3

Температура °С	Плотность г/см ³	Год	Автор	Литературный источник
26	4,696	1915	Мюллер	[9]
19,5	4,500	1915	Ведекинд и Хорст	[56]
21	4,692	1934	Хюльсман и Бильц	[55]
—78	4,726			
—195	4,754			

Температура плавления MoO_3 . Температура плавления трехокиси молибдена по опытным данным различных авторов приведена в табл. 81.

Таблица 81

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ MoO_3

Температура плавления, °С	Год	Автор	Литературный источник
791	1908	Грошуфф	[57]
795	1921	Егер и Джемс	[58]
795	1931	Файзер	[59]
795,2	1953	Кострове, Снайдер	[60]

Температуру плавления MoO_3 795° рекомендуют: Стэлл [20], Брюер [44], Кубашевский и Эванс [22].

Температура кипения MoO_3 . По определению Файзера [59] температура кипения MoO_3 равна 1155°. Келли [27] рекомендует 1424° К, Кубашевский и Эванс [22] — 1553° К, Брюер [44] — $1530 \pm 50^\circ \text{ К}$ при $P = 1 \text{ ат}$, Россини с сотрудниками [21] — 1428° К.

Давление насыщенного пара MoO_3 . Давление пара MoO_3 было определено Файзером [59]. Оно было рассчитано в предположении, что потери в весе при испарении MoO_3 в токе газа пропорционально давлению пара ее. Результаты расчета представлены в графе 2 и 5 табл. 82. В графе 3 и 6 той же таблицы представлены давления пара MoO_3 , рассчитанные по правилу Рамзая и Юнга, для температур, лежащих выше точки плавления MoO_3 .

Таблица 82

ДАВЛЕНИЕ ПАРА MoO_3

Температура °К	Давление пара, мм рт. ст.		Температура °К	Давление пара, мм рт. ст.	
1	2	3	4	5	6
873	0,000	—	1123	23,4	17,9
883	0,009	—	1173	53,9	38,6
898	0,018	—	1223	105,1	77,2
923	0,050	—	1273	179,8	146,0
973	0,300	—	1323	288,3	261,2
993	0,600	—	1373	476,2	443,9
1023	1,750	—	1428	760,0	760,0
1073	10,100	7,7			

Расхождение данных 2 и 5, 3 и 6 граф табл. 82 Файзер объясняет возможностью полимеризации молекул MoO_3 .

Исходя из данных граф 3 и 6 табл. 82, Келли [27] вывел уравнение зависимости давления пара от температуры над твердой трехокисью молибдена:

$$\lg P (\text{атм}) = -\frac{15110}{T} + 1,46 \lg T - 1,32 \cdot 10^{-3} T + 9,071$$

и над жидкой

$$\lg P (\text{атм}) = -\frac{11820}{T} - 7,04 \lg T + 30,494.$$

Согласно Келли [27], по этим уравнениям трехокись молибдена имеет следующие значения давления пара:

Температура, °К	934	999	1074 (тв)	1207 (ж)	1283	1350	1424
Давление пара, мм рт. ст.	0,076	0,76	7,6	76	190	380	760

Стэлл [20] рекомендует величины давления пара твердой и жидкой трехокиси молибдена, найденные сопоставлением экспериментальных данных нескольких авторов:

Температура, °K	973*	1007	1058	1087	1124	1165	1190	1128	1287	1355	1424
Давление пара, мм рт. ст.	0,3	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Уено [61] исследовал давление пара MoO_3 в узком интервале температур от 635 до 675° по методу истечения (метод Кнудсена) и вывел следующее уравнение зависимости давления пара над твердой трехокисью молибдена:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{13902,7}{T} + 13,033.$$

Кубашевский и Эванс [22], ссылаясь на того же Уено [61], для твердой MoO_3 рекомендуют уравнение зависимости давления пара от температуры: $\lg P (\text{мм. рт. ст.}) = -\frac{16150}{T} - 5,53 \lg T + 32,08$, справедливое в интервале от 298 °K до температуры плавления, и для жидкой MoO_3 уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -14110 \cdot T^{-1} - 7,08 \lg T + 34,54,$$

справедливое в интервале температура плавления — температура кипения.

Зеликман с сотрудниками [62] на основании полученных измерений давления пара трехокиси молибдена по методу струи и методу точек кипения при заданном давлении и их сопоставления обнаружили полимеризацию молекул MoO_3 в газовой фазе, причем они нашли, что в интервале от 950 до 1000° состав газообразной MoO_3 соответствует $(\text{MoO}_3)_3$ или Mo_3O_9 . Из определений давления пара MoO_3 по методу точек кипения при постоянном давлении, представленных ниже [62], было выведено уравнение:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{7685}{T} + 8,26.$$

Температура, °C	Давление мм рт. ст.
905	53
960	100
1015	200
1057	300
1100	450
1155**	650

* По Россини с сотрудниками [21].

** Экстраполяция.

Блекборн с сотрудниками [48], измеряя давление пара MoO_3 эффузионным методом Кнудсена, подтвердил, что MoO_3 испаряется в виде $(\text{MoO}_3)_3$.

На рис. 2 показан график зависимости $\lg P$ от $\frac{1}{T}$ для MoO_3 (г), построенный по данным Стэлла [20], Келли [27], Кубашевского и Эванса [22] и Зеликмана с сотрудниками [62]. В то время как точки Стэлла [20], Келли [27] и Зеликмана с сотрудниками [62] хорошо укладываются на общую кривую, точки Кубашевского и Эванса [22] выпадают из нее. Зеликман с сотруд-

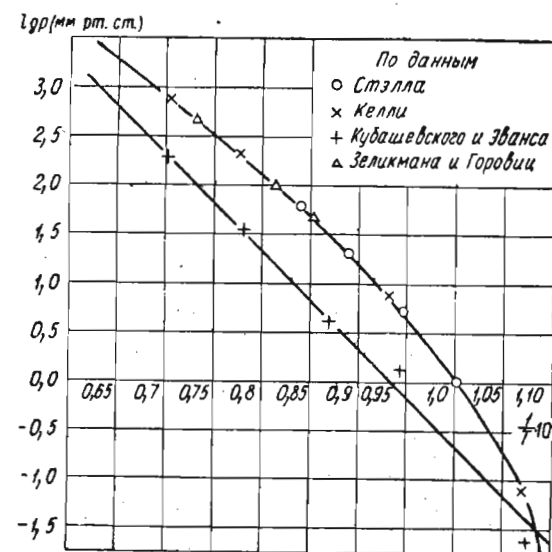


Рис. 2. Давление насыщенного пара MoO_3

никами [62] получили свои данные сравнительно недавно (1956 г.), их хорошее согласие с рекомендованными данными Стэлла [20] и Келли [27] убеждает нас в точности данных авторов [62]. Авторы справочного руководства поэтому рекомендуют использовать в термодинамических расчетах данные Стэлла [20], Келли [27] и Зеликмана с сотрудниками [62].

Теплоемкость MoO_3 . Теплоемкость твердой MoO_3 при низких температурах имеет следующую температурную зависимость [63]:

Температура, °K	10	25	50	100	150	200	298,1
Теплоемкость, кал/моль	(0,06)	(0,08)	(3,16)	7,31	11,04	13,79	17,57

Келли [63] по данным Сельтца с сотрудниками [64] приводит уравнение для температурной зависимости истинной молеку-

лярной теплоемкости твердой трехокиси молибдена в интервале температур от 298 до 1068° К:

$$C_p = 13,6 + 13,5 \cdot 10^{-3} T.$$

Смит с сотрудниками в своей работе [65] отмечают, что данные Сельтца [64] по теплоемкости MoO_3 при температурах ниже нуля по Цельсию недостаточно точны для проверки закона $C_p = f(T^2)$ в пределах от 0 до 60° К. Поэтому для этой цели Смит с сотрудниками [65] предприняли новое исследование теплоемкости MoO_3 при низких температурах. Авторы [65] получили свои данные на низкотемпературной калориметрической установке, описанной в работах [66, 67]. Общая точность измерений C_p составляла примерно 0,2% выше 50° К и, возможно, 0,5% при 20° К.

Таблица 83
ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДОЙ MoO_3 [63]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град
94,01	7,017	223,30	15,224	88,54	6,527
98,19	7,388	228,21	15,391	92,96	6,945
102,18	7,754	233,06	15,583	97,17	7,299
106,02	8,088	237,86	15,788	101,19	7,675
109,73	8,401	242,62	15,967		
113,31	8,698			19,16	0,387
116,79	8,970	241,77	15,948	24,65	0,578
121,10	9,312	246,45	16,120	24,47	0,735
126,20	9,716	251,10	16,295	29,89	0,949
131,10	10,085	255,70	16,458	31,86	1,066
135,85	10,447	260,27	16,611	35,64	1,301
140,49	10,762	264,79	16,676	40,69	1,730
145,03	11,076	269,28	16,951	44,48	2,100
149,46	11,368	273,74	17,094	47,72	2,425
153,79	11,640	278,15	17,275	50,56	2,707
158,04	11,918	282,54	17,384	54,53	3,097
162,22	12,165	286,89	17,544	59,43	3,606
167,21	12,449	291,20	17,704		
172,98	12,785	295,49	17,832	18,27	0,316
178,65	13,083	299,76	17,920	20,86	0,516
				23,68	0,580
176,10	12,964	55,25	3,173	30,02	0,890
181,69	13,264	58,72	3,524	36,99	1,418
187,18	13,541	63,10	3,995	41,58	1,827
192,58	13,826	67,02	4,390	45,24	2,188
197,89	14,076	70,62	4,754	48,36	2,492
203,13	14,308	73,97	5,074	51,12	2,759
208,28	14,577	77,12	5,397	55,02	3,143
213,38	14,778	80,11	5,703		
218,34	15,007	83,83	6,069		

Опытные данные по C_p для одного моля MoO_3 приведены в табл. 83. Они были получены в том порядке, в котором даны в таблице.

Интервалы между колонками цифр отделяют данные, полученные в другой серии опытов.

Сглаженные значения теплоемкости твердой MoO_3 в пределах от 10 до 300° К с интервалом 10° приведены в табл. 84.

Таблица 84
СГЛАЖЕННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ MoO_3

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град
10	—	120	9,23	230	15,48
20	0,39	130	10,00	240	15,87
30	0,90	140	10,73	250	16,25
40	1,67	150	11,40	260	16,61
50	2,65	160	12,02	270	16,96
60	3,66	170	12,61	273,15	17,07
70	4,69	180	13,17	280	17,30
80	5,68	190	13,69	290	17,65
90	6,66	200	14,18	298,15	17,93
100	7,56	210	14,64	300	17,98
110	8,42	220	15,07		

Согласно Орру [68] теплоемкость твердой трехокиси молибдена в интервале от 298 до 1808° К подчиняется уравнению:

$$C_p = 20,07 + 5,80 \cdot 10^{-3} T - 3,68 \cdot 10^{-5} T^2;$$

точность его 2%.

Молекулярная теплоемкость жидкой MoO_3 может быть найдена в работе Косгроу и Снайтера [60].

Теплота плавления MoO_3 . Старые данные по теплоте плавления MoO_3 принадлежат Германну [69] и Грошуффу [70]. Среднее из этих данных приводит Келли [71]: $L_{пл} = 2500$ кал. Это значение сильно заниженное. Косгроу и Снайдер [60] экспериментально нашли, что теплота плавления $L_{пл}$ составляет 12540 кал/моль. Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют $L_{пл} = 12,55 \pm 0,40$ ккал/моль.

Теплота испарения MoO_3 . Значение теплоты испарения MoO_3 , полученное в работе [62], равно 35,1 ккал/моль.

Теплота испарения трехокиси молибдена составляет $L_{исп} = 42,7 \pm 4,0$ ккал/моль при температуре ее кипения 1280° [22].

Теплота возгонки MoO_3 . Опыты Уэно [61] показали, что при $928,1^\circ\text{K}$ $L_{\text{возг}} = 63,7$ ккал/моль и при $298,1^\circ\text{K}$ $L_{\text{возг}} = 49,8$ ккал/моль. Кубашевский и Эванс [22] для теплоты возгонки MoO_3 цитируют значения: $L_{\text{возг}} = 70,6 \pm 5,0$ ккал/моль при 25° и $L_{\text{возг}} = 62,2 \pm 3,0$ ккал/моль при температуре плавления MoO_3 795° . Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $L_{\text{возг}} = 65$ ккал/моль (при 700°).

Энтродия возгонки MoO_3 . По опытным данным Уэно [61], $\Delta S_{\text{возг}} = 46,5$ кал/град·моль при $928,1^\circ\text{K}$. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $\Delta S_{\text{возг}} = 67$ кал/град·моль при 700° .

Изобарный потенциал возгонки MoO_3 . По Уэно [61] $\Delta Z_{\text{возг}} = 20,5$ ккал/моль при $928,1^\circ\text{K}$. Если использовать значения теплоты и энтропии сублимации по Россини и др. [21], то для 973°K получим $\Delta Z_{\text{возг}} = 65 - 0,067 \cdot 973 = 65 - 65,191 = -0,2$ ккал/моль.

Теплота разложения $(\text{MoO}_3)_3$. Для процесса $(\text{MoO}_3)_3 \rightarrow 3\text{MoO}_3$ $\Delta H = 220,9$ ккал/моль [48].

Энтродия диссоциации MoO_3 . Согласно Блекборну с сотрудниками [48] энергия диссоциации газообразной MoO_3 на газообразные атомарные молибден и кислород при 0°K составляет $D_0^0 = 410,3$ ккал/моль. Для энергии диссоциации газообразной MoO_3 на атомы при 0°K Брюер [44] рекомендует $D_0^0 = 445,0 \pm 5$ ккал/моль.

Энтальпия MoO_3 . Согласно Косгроуэ и Снайдеру [60], энтальпия трехокси молибдена в твердом состоянии равна:

$$H_T - H_{298} = 20,07T + 2,95 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,68 \cdot 10^{-5}T^3 - 7481$$

и в жидком состоянии:

$$H_T - H_{273} = 1,25151 \cdot 10^5 - 2,19714 \cdot 10^2T + 1,47790 \cdot 10^{-1}T^2 - 2,33333 \cdot 10^{-5}T^3.$$

Энтродия MoO_3 . Келли [37] на основании данных о теплоемкости MoO_3 , полученных Сельтцом [64] в интервале от 70 до 299°K , рассчитал следующие величины энтропии MoO_3 : $S_{70}^0 = 2,97$ (экстраполяция), $S_{298}^0 - S_{70}^0 = 15,71$ (измерено) и $S_{298}^0 = 18,7 \pm 0,3$ кал/моль·град.

Россини с сотрудниками [21] рекомендуют для MoO_3 $S_{298}^0 = 18,58$ кал/моль·град.

Смит с сотрудниками [65] рассчитали энтропию твердой MoO_3 из своих данных по теплоемкости MoO_3 при низких температурах; энтропия твердой MoO_3 приведена в табл. 85 [65].

Таблица 85

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОЙ MoO_3 , [65]

$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0 кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0 кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0 кал/моль·град
10	0,048	120	6,195	230	14,251
20	0,197	130	6,965	240	14,919
30	0,450	140	7,733	250	15,574
40	0,811	150	8,497	260	16,219
50	1,286	160	9,253	270	16,853
60	1,857	170	10,000	273,15	17,050
70	2,499	180	10,737	280	17,476
80	3,189	190	11,463	290	18,090
90	3,916	200	12,178	298,15	18,580
100	4,665	210	12,881	300	18,695
110	5,427	220	13,572		

Приведенный потенциал MoO_3 . Рассчитанные Смитом с сотрудниками [65] значения функции $\Phi' = -\frac{Z_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{H_T - H_0^0}{T} + S_T^0$ и функции $\frac{H_T - H_0^0}{T}$ для твердой MoO_3 при низких температурах приведены в табл. 86.

Таблица 86

ЗАВИСИМОСТЬ ФУНКЦИИ Φ' И $\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, кал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	Φ'	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ'	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ'	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$
10	0,025	0,023	120	2,281	3,914	230	6,127	8,124
20	0,073	0,124	130	2,612	4,353	240	6,480	8,439
30	0,153	0,297	140	2,950	4,783	250	6,831	8,743
40	0,271	0,540	150	3,294	5,203	260	7,180	9,039
50	0,416	0,870	160	3,643	5,610	270	7,526	9,327
60	0,608	1,249	170	3,995	6,005	273,15	7,635	9,415
70	0,832	1,667	180	4,350	6,387	280	7,870	9,606
80	1,083	2,106	190	4,705	6,758	290	8,212	9,878
90	1,358	2,558	200	5,062	7,116	298,15	8,489	10,091
100	1,652	3,013	210	5,418	7,463	300	8,551	10,144
110	1,960	3,467	220	5,773	7,799			

Теплота образования MoO_3 . Теплота образования MoO_3 из элементов представлена в табл. 87.

Таблица 87
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ MoO_3

Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
166,14	Непосредственным измерением при постоянном объеме Непосредственным измерением при постоянном давлении Рассчитано на основании реакции $3\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Mo} = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$	1903	Делепине	[72]
167,0				
181,5		1910	Микстер	[73]
175,6	Непосредственным измерением	1924	Муз и Парр	[74]
$180,4 \pm 0,6$	Непосредственным измерением, пересчитано для 19° при постоянном давлении	1934	Нейман, Крегер, Кунц	[75]
178,0	—	1955	Стасковиц с сотр.	[51]

Рекомендуемые величины теплоты образования MoO_3 следующие: $\Delta H_{298}^0 = -180,3 \pm 1,5$ ккал/моль [44], $\Delta H_{298}^0 = -178,2 \pm 1,5$ ккал/моль [22], $\Delta H_{298}^0 = -178,1$ ккал/моль [53].

Читатель с уверенностью в точности ΔH_{298}^0 может использовать в своих расчетах величину теплоты образования, равную $-178,1$ ккал/моль.

Энтропия образования MoO_3 . Энтропия образования MoO_3 по данным Брюера [44] составляет $\Delta S_{298}^0 = -61,5$ кал/град·моль. По Смигу с сотрудниками [65] она равна $\Delta S_{298}^0 = -61,75$ э. е.

Изобарный потенциал образования MoO_3 . Согласно Брюеру [44] изобарный потенциал образования MoO_3 равен $\Delta Z_{298}^0 = -162$ ккал/моль. По Смигу с сотрудниками [65] он равен $\Delta Z_{298}^0 = -161,92$ ккал/моль.

Как указывают Кубашевский и Эванс [22], изобарный потенциал образования MoO_3 как функция температуры выражается уравнением: $\Delta Z_T^0 = 38700 - 19,5 T$ при $298-1300^\circ \text{K}$. Точность его равна ± 3 ккал.

§ 9. СУЛЬФИДЫ МОЛИБДЕНА

Двухсернистый молибден MoS_2 ($M = 160,082$)

Кристаллическая структура MoS_2 . В настоящее время установлено, что MoS_2 существует в двух модификациях: природный MoS_2 (минерал молибденит) и искусственно полученный дисульфид молибдена.

Природный MoS_2 ($\alpha\text{-MoS}_2$) имеет гексагональную структуру типа $C7$. Пространственная группа D_{6h}^4 . Параметры кристаллической решетки: $a = 3,15 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$ [76].

Искусственно полученный дисульфид молибдена ($\beta\text{-MoS}_2$) имеет ромбоэдрическую структуру; параметры кристаллической решетки: $a = 3,17 \text{ \AA}$ и $c = 18,38 \text{ \AA}$.

Структура $\beta\text{-MoS}_2$ изучена впервые Бэллом и Херфертом [77]. Они предположили, что она соответствует структуре CdCl_2 , но позже [78] было показано, что структура $\beta\text{-MoS}_2$ описывается пространственной группой $R_{3m} - C_{3v}^5$. Зеликман с сотрудниками [79] исследовали структуру MoS_2 , синтезированного пятью различными методами. Оказалось, что во всех случаях получена структура слоистого типа, но несколько отличающаяся как от $\alpha\text{-MoS}_2$ (молибденит), так и β -формы MoS_2 . β -форма MoS_2 в природе не найдена.

Плотность MoS_2 . Плотность MoS_2 приведена в табл. 88.

Таблица 88
ПЛОТНОСТЬ MoS_2

Температура $^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{ г/см}^3$	Состояние	Год	Автор	Литературный источник
14	4,80	Кристаллический	1901	Гюишар	[80]
14	4,88	Аморфный			
—	5,05	Молибденовый блеск	1925	Хассель	[81]

Температура возгонки и разложения MoS_2 . Дисульфид молибдена MoS_2 наиболее устойчивый из известных сульфидов молибдена (MoS_2 , Mo_2S_3 , MoS_3).

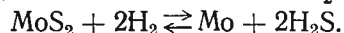
Изучением поведения MoS_2 при нагревании занимались Гюишар [82], Пикон [83], Монторо [84], Жоли [85]. Их опыты показали, что MoS_2 ведет себя по-разному при нагревании в зависимости от условий, в которых оно проводится. Гюишар [82] наблюдал диссоциацию MoS_2 с образованием Mo_2S_3 при кратковременной выдержке MoS_2 (молибденита) при высоких температурах в электродуговой печи; при длительной выдержке диссоциирует полностью с образованием металлического молибдена. Нагревание MoS_2 в тигле на воздухе приводит к образованию Mo_2S_3 . Пикон [83] наблюдал заметную диссоциацию MoS_2 в вакууме уже при $1100-1300^\circ$. Монторо [84] и Гюишар [86] сообщают, что MoS_2 диссоциирует в вакууме при 1100° без образования промежуточного продукта Mo_2S_3 . При нагревании MoS_2 в угольном тигле при 1200° в течение двух часов происходит

диссоциация дисульфида молибдена, причем последний весь восстанавливается до металла.

Позднее Зеликман и Крейн [87] сообщают, что MoS_2 заметно диссоциирует при атмосферном давлении лишь при температурах выше 1300° , при этом образуется, вероятно, Mo_2S_3 .

Температура плавления MoS_2 . В опытах Зеликмана и Белявской [88] было найдено, что дисульфид молибдена (молибденит) плавится с разложением при температурах $1650-1700^\circ$. Происходящая при этом интенсивная диссоциация MoS_2 сопровождается образованием низшего сульфида в качестве промежуточного продукта, возможно Mo_2S_3 .

Давление диссоциации MoS_2 . Исследованием термической диссоциации дисульфида молибдена MoS_2 в интервале от 800 до 1100° занимались Зеликман и Крейн [87]. Ими был использован циркуляционный метод, заимствованный из работ Вольского [19] и позволяющий определить константу равновесия K_{p_1} для реакции восстановления MoS_2 водородом:



По экспериментальным значениям $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ для этой реакции и известным значениям для константы равновесия $K_{p_2} = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{S}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2}$ реакции диссоциации сероводорода $2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2 + \text{S}_2$ было рассчитано давление пара серы $P_{\text{S}_2} = K_{p(3)}$ для реакции $\text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + \text{S}_2$; $K_{p(3)} = P_{(\text{S}_2)} = K_{p_1}^2 \cdot K_{p(2)}$ или $\lg P_{\text{S}_2} = 2\lg K_{p(1)} + \lg K_{p(2)}$.

Опытные средние значения $K_{p(1)}$, принятые значения $K_{p(2)}$ и рассчитанные из них значения $\lg P_{\text{S}_2}$ приведены в табл. 89.

Таблица 89
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ MoS_2

Температура, $^\circ\text{C}$	$K_{p(2)} = \frac{V_{\text{H}_2\text{S}}}{V_{\text{H}_2}}$	$-2 \lg K_{p(1)}$	$-\lg K_{p(2)}$	$-\lg P_{\text{S}_2}$
800	0,0027	5,137	3,65	8,787
900	0,0083	4,162	2,90	7,062
1000	0,0120	3,842	2,25	6,092
1100	0,0319	2,992	1,75	4,742

Теплоемкость MoS_2 . Андерсен [89] определил истинную молекулярную теплоемкость двухсернистого молибдена (естест-

венный молибденит) при постоянном давлении. Минерал содержал примеси в количестве $0,31\%$ FeS_2 и $0,58\%$ SiO_2 , которые при калориметрических измерениях принимались во внимание. Результаты измерений представлены в табл. 90.

Таблица 90
ТЕПЛОЕМКОСТЬ MoS_2

Температура, $^\circ\text{K}$	Теплоемкость C_p , кал/град·моль	Температура, $^\circ\text{K}$	Теплоемкость C_p , кал/град·моль	Температура, $^\circ\text{K}$	Теплоемкость C_p , кал/град·моль
56,1	2,297	118,7	7,368	220,4	13,28
60,7	2,601	143,5	9,318	249,5	14,14
70,5	3,264	161,3	10,57	279,7	14,88
80,6	3,944	189,5	11,78	292,7	15,08
100,2	5,764				

На основе данных Андерсена [89] Келли [90] интерполирует и рекомендует следующие значения теплоемкости:

Температура, $^\circ\text{K}$	10	25	50	100	150	200	298,1	298
C_p , кал/град·моль	(0,02)	(0,33)	(1,85)	5,72	9,79	12,57	15,19	15,17*

Зависимость молекулярной теплоемкости твердого MoS_2 от температуры выражается по Келли [91], ссылающемуся на Ренье [92], уравнением

$$G_p = 19,7 + 3,15 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{при } 273 - 729^\circ \text{K}).$$

Смит с сотрудниками [65] определили в калориметре [66, 67] энтальпию твердого MoS_2 при низких температурах и по значениям энтальпии твердого MoS_2 рассчитали его теплоемкость; результаты расчета C_p для MoS_2 приведены в табл. 91.

Таблица 91
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО MoS_2 ПО СМИТУ [65], кал/моль·град

T , $^\circ\text{K}$	C_p	T , $^\circ\text{K}$	C_p	T , $^\circ\text{K}$	C_p
25,37	0,500	43,71	1,317	69,06	3,161
19,69	0,179	48,58	1,645	74,58	3,606
23,55	0,375	53,43	1,880	80,96	4,152
27,53	0,533	55,32	2,101	86,68	4,669
30,88	0,659	57,66	2,279	91,99	5,142
34,18	0,823	59,44	2,409	96,94	5,561
38,63	1,042	64,56	2,817	101,54	5,965

* По Россини с сотрудниками [21]

Сглаженные значения C_p для MoS_2 при температурах от 20 до 90° К представлены ниже:

Температура, °К	20	30	40	50	60	70	80	90
C_p , кал/моль·град	0,28	0,63	1,12	1,74	2,46	3,24	4,07	4,97

Энтальпия MoS_2 . Келли [37] на основании данных Андерсена [89] о теплоемкости MoS_2 рассчитал для него энтропию: $S_{56,2}^0 = 1,04$ (экстраполяция), $S_{298}^0 - S_{56,2}^0 = 14,00$ (измерено) и $S_{298}^0 = 15,0 \pm 0,2$ кал/моль·град. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют значение $S_{298}^0 = 15,1$ э. е. Смит с сотрудниками [65] рассчитали энтропию твердого MoS_2 из своих данных по теплоемкости MoS_2 в пределах от 20 до 90° К и получили следующие результаты:

Температура, °К	20	30	40	50	60	70	80	90
Энтропия S_T^0 , кал/моль·град	0,140	0,315	0,560	0,870	1,25	1,69	2,17	2,71

Приведенный потенциал. В табл. 92 приведены значения функции Φ' и $\frac{H_T - H_0^0}{T}$, вычисленные [65] по уравнению

$$\Phi' = -\frac{Z_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} + S_T^0.$$

Таблица 92

ФУНКЦИИ Φ' И $\frac{H_T - H_0^0}{T}$ ДЛЯ ТВЕРДОГО MoS_2 , [65], кал/моль·град

T , °К	Φ'	$\frac{H_T - H_0^0}{T}$	T , °К	Φ'	$\frac{H_T - H_0^0}{T}$
20	0,055	0,085	60	0,42	0,83
30	0,110	0,205	70	0,57	1,12
40	0,19	0,37	80	0,74	1,43
50	0,29	0,58	90	0,93	1,78

Теплота образования MoS_2 . Теплота образования двухсернистого молибдена, рассчитанная по уравнению

$$\Delta H_T^0 = -57640 + 6,85T - 5,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,503 \cdot 10^5T^{-1},$$

равна $\Delta H_{298}^0 = -56270$ кал/моль. Это уравнение было выведено Келли [93] на основе данных Парравано и Малквори [94].

Изучение электродвижущих сил гальванических элементов позволило Маколкину [95] получить для теплоты образования MoS_2 $\Delta H_{298}^0 = -55930$ кал/моль. В другой работе Маколкин [96] при аналогичных измерениях получил для реакции $\text{Mo(тв)} + 2\text{S(р)} = \text{MoS}_2(\text{тв})$ значение $\Delta H_{298}^0 = -55910$ кал/моль.

Россини с сотрудниками [21] рекомендуют для MoS_2 $\Delta H_{298}^0 = -55500$ кал/моль.

Энтальпия образования MoS_2 . По опытным данным Маколкина [95] энтропия образования MoS_2 равна $\Delta S_{298}^0 = -6,608$ кал/град·моль. В сводке Келли [93] приводится значение $\Delta S_{298}^0 = -7,0$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования MoS_2 . Ниже приведены значения изобарного потенциала образования MoS_2 , рассчитанные Зеликманом и Крейн [87] из своих данных по давлению диссоциации MoS_2 :

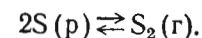
Температура, °С	800	900	1000	1100
Изобарный потенциал $-\Delta Z_T^0$, кал/моль	43140	37730	35480	29800

Уравнение изменения изобарного потенциала образования двухсернистого молибдена по реакции $\text{Mo(тв)} + 2\text{S(р)} = \text{MoS}_2(\text{тв})$ было выведено Келли [93] из экспериментальных данных Парравано и Малквори [94] и значений теплоемкости MoS_2 .

$$\Delta Z_T^0 = -57640 - 15,78T \lg T + 5,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,252 \cdot 10^5T^{-1} + 49,24T. \quad (I)$$

Из измерения э. д. с. гальванической цепи $\text{Pt(H}_2\text{)KCl(0,01N)} \parallel \text{KCl(0,01N)/H}_2\text{S/MoS}_2$ Маколкин [95] получил $\Delta Z_{298}^0 = -53960$ кал/моль. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $\Delta Z_{298}^0 = -53,8$ ккал/моль.

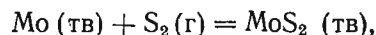
Для того чтобы из приведенного выше уравнения (I) Келли получить уравнение изобарного потенциала образования MoS_2 из молибдена и газообразной серы, следует учесть изменение изобарного потенциала для возгонки серы:



Для этой реакции

$$\Delta Z_T^0 = 31360 - 1,36T \lg T + 5,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 38,62T. \quad (II)$$

Вычитая уравнение (II) из уравнения (I), получаем для реакции



$$\Delta Z_T^0 = -89000 - 14,42T \lg T - 0,2 \cdot 10^{-3}T^2 + 87,86T. \quad (\text{III})$$

Ричардсон и Джеффес [97] дают температурную зависимость изобарного потенциала образования дисульфида молибдена из элементов $\text{Mo(тв)} + \text{S}_2 = \text{MoS}_2(\text{тв})$ для интервала температур от 1073 до 1373° К:

$$\Delta Z_T^0 = -52560 + 10,2T \text{ кал/моль}.$$

Ричардсон и Джеффес [97] оценивают точность этого уравнения $\pm 10\%$.

Авторы справочного руководства рекомендуют пользоваться уравнением для ΔZ_T^0 образования MoS_2 , даваемым Келли [93].

Трехсернистый молибден MoS_3 ($M = 192,148$)

Давление насыщенного пара MoS_3 . Парравано и Малквори [94] изучили реакцию $2\text{MoS}_3 = 2\text{MoS}_2 + \text{S}_2(\text{г})$ в температурном интервале 628—691° К. Парциальные давления были вычислены ими из общих давлений по уравнениям для реакций $\text{S}_8(\text{г}) = 4\text{S}_2(\text{г})$ и $\text{S}_6(\text{г}) = 3\text{S}_2(\text{г})$. Результаты расчетов представлены в табл. 93.

Таблица 93
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ MoS_3 [94]

Температура, °К	Общее давление $P_{\text{общ. ат}}$	Давление пара серы P_{S_2}
628	$5,26 \cdot 10^{-3}$	$6,86 \cdot 10^{-4}$
663	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$
691	$2,35 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$

Энтродия MoS_3 . Энтродия твердого MoS_3 , рассчитанная Келли [37] из ΔS реакции образования MoS_3 , составляет $S_{298}^0 = 15,9 \pm 1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота образования MoS_3 . По данным Парравано и Малквори [94] Келли [93] по реакции $\text{Mo} + 3\text{S(р)} = \text{MoS}_3$ вывел приближенное уравнение теплоты образования MoS_3 $\Delta H_T^0 = -60440 - 3,5 T$, по этому уравнению $\Delta H_{298}^0 = -61480 \text{ кал/моль}$.

Для теплоты образования твердого MoS_3 из простых элементов Россини с сотрудниками [21] рекомендуют значение $\Delta H_{298}^0 = -61200 \text{ кал/моль}$.

Энтродия образования MoS_3 . Изменение энтропии реакции $\text{Mo} + 3\text{S(р)} = \text{MoS}_3(\text{т})$ по Келли [93] составляет: $\Delta S_{298}^0 = -13,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Изобарный потенциал образования MoS_3 . Для реакции $\text{Mo} + 3\text{S(р)} = \text{MoS}_3$ Келли [93] вывел приближенное уравнение $\Delta Z_T^0 = -60440 + 8,1 T \lg T - 9,78 T$, по которому $\Delta Z_{298}^0 = -57380 \text{ кал/моль}$.

Полуторасернистый молибден Mo_2S_3 ($M = 288,098$)

Энтродия Mo_2S_3 . Стандартная энтродия Mo_2S_3 по Маккейбу [98] составляет $S_{298}^0 = 28,0 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота образования Mo_2S_3 . По данным того же Маккейба [98] $\Delta H_{298}^0 = -102,0 \pm 7,0 \text{ ккал/моль}$.

Изобарный потенциал образования Mo_2S_3 . Изобарный потенциал образования Mo_2S_3 по реакции $2\text{Mo(тв)} + 1\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{тв}) = \text{Mo}_2\text{S}_3(\text{тв})$ как функция температуры имеет следующий вид:

$$\Delta Z_T^0 = -145200 + 62,7T.$$

Приведенное уравнение справедливо в интервале 1300—1425° К, а точность уравнения соответствует $\pm 9 \text{ ккал}$ (Маккейб [98]).

§ 10. ГАЛОГЕНИДЫ МОЛИБДЕНА

Шестифтористый молибден MoF_6 ($M = 209,95$)

Температура плавления MoF_6 . По Кубашевскому и Эвансу [22] и Стэлли [20] температура плавления MoF_6 равна 17°.

Эту же температуру предлагает и Келли [71]. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют 17,5° при $P = 406 \text{ мм рт. ст.}$

Температура кипения MoF_6 . Точка кипения MoF_6 лежит при 36° (Кубашевский и Эванс [22], Келли [71]). У Россини с сотрудниками [21] приведено 35°.

Температура возгонки MoF_6 . У Россини с сотрудниками [21] для температуры возгонки MoF_6 приведено то же число, что и для температуры кипения MoF_6 , т. е. 17,5° при давлении 406 мм рт. ст.

Давление насыщенного пара MoF_6 . Давление пара MoF_6 в пределах от 225 до 295° К было измерено Руффом и Ашером [99]. Их результаты охватывают интервал твердого и жидкого состояния MoF_6 . Данные о давлении пара жидкого более надежны, чем твердого. Ниже приведены данные Руффа и Ашера [99]:

Температура, °С	...	-89,5	-69,5	-44	-12,5	+3	+16 (ж)	36 (ж)
Давление пара, ат	...	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1,00

Величины давления пара MoF_6 , интерполированные Стеллом [20], даны ниже:

Температура, °C	...	-65,5	-49,0	-4,08	-32,0	-22,1	-16,2	-8,0	+4,1	17,2	36
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760	

Давление пара жидкого MoF_6 выражается уравнением

$$\lg P = -\frac{1310}{T} + 7,12 (T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}).$$

Это уравнение рекомендуют Кубашевский и Эванс [22], сами ссылавшиеся на Каваками [100].

Теплота плавления MoF_6 . Келли [71] и Кубашевский и Эванс [22] для теплоты плавления MoF_6 рекомендуют значение 2500 кал/моль. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $L_{\text{пл}} = 2,2$ ккал/моль при $t_{\text{пл}} = 17,5^\circ$ и $P = 406$ мм рт. ст.

Энтродия плавления MoF_6 . Для энтропии плавления MoF_6 Келли [71] рекомендует значение $\Delta S_{\text{пл}} = 8,62$ кал/моль \times град; Россини с сотрудниками [21] рекомендуют: $\Delta S_{\text{пл}} = 19,5$ кал/моль \cdot град при $t = 17,5^\circ$ и $P = 406$ мм рт. ст.

Теплота испарения MoF_6 . Теплота испарения MoF_6 при его температуре кипения 309°K равна $L_{\text{исп}} = 6000$ кал/моль [27] и $L_{\text{исп}} = 6,0 + 0,8$ кал/моль [22]. Это же число рекомендуют и Россини с сотрудниками [21].

Энтродия испарения MoF_6 . Энтродия испарения MoF_6 равна $\Delta S_{309}^{\text{исп}} = 19,4$ кал/моль \cdot град [27] и $\Delta S_{\text{исп}} = 19,5$ кал/моль \cdot град при $t = 17,5^\circ$ и $P = 406$ мм рт. ст. [21].

Изобарный потенциал испарения MoF_6 . Изобарный потенциал испарения MoF_6 подчиняется уравнению: $\Delta Z_T^0 = 6000 - 19,4 T$, откуда Келли [27] определил $\Delta Z_{298}^0 = 219$ кал/моль.

Теплота возгонки MoF_6 . Для теплоты возгонки MoF_6 рекомендуется: 8500 кал/моль при 25° [27]; 8500 ± 800 кал/моль при 25° [22]; 8300 кал/моль при $17,5^\circ$ и 406 мм рт. ст. [21].

Изобарный потенциал возгонки MoF_6 . Согласно Келли [27] изобарный потенциал возгонки MoF_6 равен $\Delta Z_T^0 = 8500 - 28,03 T$, откуда вычисляется $\Delta Z_{298}^0 = 144$ кал/моль.

Энтродия MoF_6 . Энтродия MoF_6 при стандартных условиях составляет по рекомендации Кубашевского и Эванса [22], $\Delta S_{298}^0 = 79,0 \pm 3,0$ кал/моль \cdot град.

Теплота образования MoF_6 . Кубашевский и Эванс [22] для теплоты образования MoF_6 рекомендуют приближенное значение $\Delta H_{298}^0 = -450$ ккал/моль.

Шестихлористый молибден MoCl_6 ($M = 308,692$)

Теплота образования твердого MoCl_6 . Шестихлористый молибден весьма неустойчивое соединение. При действии хлора на молибден получается лишь MoCl_5 . Данные о теплоте образования MoCl_6 сомнительны и требуют проверки. В справочном издании Россини [21] для теплоты образования твердого MoCl_6 приведено $\Delta H_{298}^0 = -90,0$ ккал/моль.

Пятихлористый молибден MoCl_5 ($M = 273,235$)

Плотность и молекулярный объем MoCl_5 . Плотность MoCl_5 при 25° по данным Бильтца и Фендиуса [101] составляет 2,9275 г/см³. Молекулярный объем MoCl_5 по тем же данным [101] равен 93,3 см³/моль.

Температура плавления MoCl_5 . Точка плавления MoCl_5 лежит при 194° [21, 22].

Температура кипения MoCl_5 . Температура кипения MoCl_5 составляет 268° [21, 22].

Давление пара MoCl_5 . Согласно Чайлдсу с сотрудниками [102] зависимость давления пара твердого MoCl_5 от абсолютной температуры в пределах от 298°K до температуры плавления MoCl_5 выражается уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{5210}{T} + 13,1.$$

Теплота плавления MoCl_5 . Для теплоты плавления MoCl_5 Брюер с сотрудниками [103] рекомендуют значение $L_{\text{пл}} = 8,0$ ккал/моль.

Теплота испарения MoCl_5 . Рекомендуемая Кубашевским и Эвансом [22] теплота испарения MoCl_5 при температуре его кипения составляет: $L_{\text{исп}} = 15,0 \pm 3,5$ ккал/моль.

Теплота возгонки MoCl_5 . Рекомендуемая Кубашевским и Эвансом [22] теплота возгонки при температуре его плавления равна $L_{\text{возг}} = 23,5 \pm 3,0$ ккал/моль.

Энтродия MoCl_5 . По оценке Брюера с сотрудниками [103] энтродия MoCl_5 при стандартных условиях равна $S_{298}^0 = 65,0 \pm 5,0$ кал/моль \cdot град.

Теплота образования MoCl_5 . По Гмелину [104] теплота образования MoCl_5 по реакции $\text{Mo}(\text{тв}) + \frac{5}{2} \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5(\text{тв})$ соответствует $\Delta H_{298}^0 = 90,8$ ккал/моль. По оценке Брюера с сотрудниками [103], $\Delta H_{298}^0 = -90,8 \pm 2,5$ ккал/моль. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют это же число.

Прочие хлориды молибдена MoCl_4 , MoCl_3 и MoCl_2

Теплота образования MoCl_4 , MoCl_3 и MoCl_2 . Ниже приведены значения теплоты образования ($-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль) твердых MoCl_4 , MoCl_3 и MoCl_2 , рекомендуемые Россини с сотрудниками в справочном издании [21]:

MoCl_4 . . .	79
MoCl_3 . . .	65
MoCl_2 . . .	44

Бромиды молибдена MoBr_5 , MoBr_4 , MoBr_3 и MoBr_2

Теплота образования твердых MoBr_5 , MoBr_4 , MoBr_3 и MoBr_2 . Для бромидов молибдена Россини с сотрудниками [21] рекомендуют следующие значения теплот образования $-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль.

MoBr_5 . . .	51
MoBr_4 . . .	45
MoBr_3 . . .	41
MoBr_2 . . .	29

Йодиды молибдена MoI_5 , MoI_4 , MoI_3 и MoI_2

Теплоты образования твердых MoI_5 , MoI_4 , MoI_3 и MoI_2 . Рекомендуемые Россини с сотрудниками [21] значения теплот образования ($-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль) твердых йодидов молибдена приведены ниже:

MoI_5	18
MoI_4	18
MoI_3	15
MoI_2	12

§ 11. КАРБИДЫ МОЛИБДЕНА

Карбид молибдена Mo_2C ($M = 203,9$)

Кристаллическая структура Mo_2C . Карбид молибдена Mo_2C имеет гексагональную структуру с константами решетки $a = 3,00 \text{ \AA}$ и $b = 4,72 \text{ \AA}$ (Кубашевский и Эванс [22]).

Плотность Mo_2C . Плотность Mo_2C , вычисленная из рентгеновских данных Лестером и Греггом [105], равна $9,901 \text{ г/см}^3$. По данным Вейбке [106] она составляет $9,15 \text{ г/см}^3$.

Твердость Mo_2C . Твердость Mo_2C по данным Фридриха и Зиттига [107] равна 7 (шкала Мооса).

Температура плавления Mo_2C . Температура плавления Mo_2C согласно Агте и Альтертуму [108] равна $2960 \pm 50^\circ \text{ К}$.

Кубашевский и Эванс [22] для нее приводят величину 2690° С . Россини с сотрудниками [21] рекомендуют 2945° К .

Энтродия Mo_2C . Энтродия Mo_2C составляет $S_{298}^0 = 20,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. По Келли [109] энтродия Mo_2C приблизительно равна $S_{298}^0 = 19,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $S_{298}^0 = 19,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота образования Mo_2C . Для реакции $2\text{Mo}_{(\text{тв})} + \text{C}(\beta\text{-графит}) \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ Келли [109], рассчитав теплоту образования Mo_2C , получил $\Delta H_{298}^0 = 4200 \text{ кал/моль}$. Кубашевский и Эванс [22], ссылаясь на того же Келли [109], рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = 4,2 \text{ ккал/моль}$. Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = 4,3 \text{ ккал/моль}$.

Энтродия образования Mo_2C . По подсчету Келли [109] энтродия образования Mo_2C равна $\Delta S_{298}^0 = 4,8 \text{ кал/моль} \times \text{град}$.

Изобарный потенциал образования Mo_2C . По подсчету Келли [109] изобарный потенциал образования Mo_2C соответствует уравнению $\Delta Z_T^0 = 4200 - 4,80 T$, откуда $\Delta Z_{298}^0 = 2770 \text{ кал/моль}$. Кубашевский и Эванс [22] с ссылкой на Ричардсона [110] для изобарного потенциала реакции $\text{Mo}_2\text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{Mo}_{(\text{тв})} + \text{C}_{(\text{тв})}$ приводят величину $\Delta Z_T^0 = 6700 \text{ кал/моль}$, пригодную для расчетов в интервале от 298 до 1273° К .

Россини с сотрудниками [21] рекомендуют $\Delta \bar{Z}_{289}^0 = 2900 \text{ кал/моль}$.

Карбид молибдена MoC ($M = 107,95$)

Плотность MoC . Плотность MoC по данным Муассона и Гофмана [111] при 20° равна $8,4 \text{ г/см}^3$.

Твердость MoC . По данным тех же авторов [111], твердость MoC равна от 7 до 9 условных единиц по шкале Мооса.

Температура плавления MoC . Температура плавления MoC согласно Агте и Альтертуму [108] соответствует $2965 \pm 50^\circ \text{ К}$, согласно Гринвуду [112] 2687° . Россини с сотрудниками [21] рекомендуют 2677° .

§ 12. НИТРИД МОЛИБДЕНА Mo_2N ($M = 205,908$)

Теплоемкость Mo_2N . Теплоемкость Mo_2N (в интервале $298-800^\circ \text{ К}$) по Келли [40] выражается уравнением:

$$C_p = 11,19 + 13,80 \cdot 10^{-3} T.$$

Точность уравнения в пределах 3%. Келли [40] вывел его по данным Сато [113] об энтальпии Mo_2N .

Энтальпия Mo_2N . Келли [40] по данным Сато [113] оценил энтальпию Mo_2N со средней точностью $\pm 3\%$ в интервале температур от 400 до 800°K . Эти данные приведены ниже:

Температура, $^\circ\text{K}$	400	500	600	700	800
Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$, кал/моль	1610	3360	5280	7290	9370

Кроме того, Келли [40] вывел уравнение

$$H_T - H_{298}^\circ = 11,19T + 6,90 \cdot 10^{-3}T^2 - 3950.$$

Энтропия Mo_2N . Для стандартной энтропии Mo_2N Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют приближенное значение $S_{298}^\circ = 21,0$ кал/моль·град. Изменение энтропии Mo_2N с температурой показано ниже [40]:

Температура, $^\circ\text{K}$	400	500	600	700	800
Энтропия $S_T - S_{298}^\circ$, кал/моль·град	4,64	8,54	12,03	15,13	17,19

Теплота образования Mo_2N . Нейман, Креггер и Кунц [75], определявшие тепловой эффект реакции $2\text{Mo}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{Mo}_2\text{N}$, нашли $\Delta H_{298}^\circ = -16600 \pm 600$ кал/моль. Кубашевский и Эванс [22] для теплоты образования Mo_2N рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -16,6 \pm 0,5$ ккал/моль.

§ 13. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

Восстановление окислов молибдена водородом

Изучением реакции восстановления окислов молибдена водородом занимались Шодрон [114] в 1921 г., Тоносаки [115] в 1940 г. Работы этих авторов можно отнести к числу ранних.

Первый из них [114], применяя статический метод, в интервале от 700 до 1100° изучил равновесие реакции восстановления двуокиси молибдена водородом: $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ и для этой реакции вычислил константу равновесия $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$.

Равновесие реакции достигалось как со стороны восстановления, так и со стороны окисления. Опытные значения K_p при некоторых температурах приведены в табл. 94.

Таблица 94

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ K_p
РЕАКЦИИ $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + \text{H}_2\text{O}$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [114]

Температура, $^\circ\text{C}$	Константа равновесия K_p		Температура, $^\circ\text{C}$	Константа равновесия K_p	
	восстановление	окисление		восстановление	окисление
700	0,37	0,39	950	0,72	—
760	0,45	0,47	985	0,86	0,87
850	0,56	0,57	1040	0,97	1,00
940	—	0,71	1100	1,12	1,13

Тоносаки [115], использовавший статический метод, исследовал реакцию восстановления двуокиси молибдена водородом: $\frac{1}{2}\text{MoO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Mo} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ в пределах от 645 до 823°K . Ре-

зультаты определения константы равновесия $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ он охватил уравнением

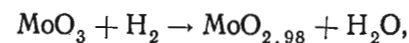
$$\lg K_p = -\frac{1444,6}{T} + 0,9413.$$

Для изученной реакции Тоносаки [115] рассчитал теплоту и изобарный потенциал. Они соответственно равны $\Delta H_{298}^\circ = 7973$ кал и $\Delta Z_{298}^\circ = 5909$ кал.

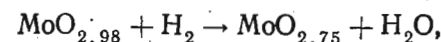
Данные Шодрона [114] и Тоносаки [115], по-видимому, недостаточно точны.

В 1957 г. Хегедюш, Сасвари и Нейгебауер [43], применяя метод непрерывного воздействия и рентгенографию, исследовали реакцию восстановления трехокиси молибдена водородом в интервале от 300 до 760° и обнаружили, что восстановление MoO_3 водородом осуществляется в четыре стадии, давая четыре промежуточных окисла молибдена:

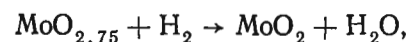
при $390-670^\circ$



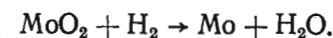
при $360-660^\circ$



при $350-650^\circ$



при $500-690^\circ$



Восстановление двухсернистого молибдена водородом

Реакцию восстановления двухсернистого молибдена водородом $\text{MoS}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S}$ в температурном интервале от 1078 до 1373° К изучали Парравано и Малквори [94] методом струи (метод Еллинека).

Они получили следующую зависимость константы равновесия $\left(K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}^2}{P_{\text{H}_2}^2}\right)$ реакции от температуры:

Температура, °К	1078	1183	1278	1373
$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}^2}{P_{\text{H}_2}^2}$	$3,41 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$

Постоянство значений $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}^2}{P_{\text{H}_2}^2}$ при 1078° К позволило Парравано и Малквори [94] заключить, что восстановление MoS_2 водородом протекает в одну стадию, минуя промежуточное соединение Mo_2S_3 . Отсутствие Mo_2S_3 позднее подтвердил рентгенографически Монторо [84].

По опытным данным [94] Келли было найдено, что изменение теплоемкости ΔC_p , теплота, энтропия и изобарный потенциал реакции $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S}$ подчиняются следующим соотношениям:

$$\Delta C_p = -12,95 + 3,75 \cdot 10^{-3}T - 0,503 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (\text{I})$$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 - 12,95T + 1,88 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,503 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (\text{II})$$

$$\Delta S_T^\circ = -12,95 - 29,82 \lg T + 3,75 \cdot 10^{-3}T + 0,252 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (\text{III})$$

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_0 + 29,82T \lg T - 1,88 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,252 \cdot 10^5 T^{-1} + IT. \quad (\text{IV})$$

Стандартная энтропия реакции $\Delta S_{298}^\circ = 27,5$ кал/моль·град была рассчитана на основании значений энтропии $S_{298}^\circ = 6,8$ для молибдена, $S_{298}^\circ = 49,15$ для H_2S , $S_{298}^\circ = 15,1$ для MoS_2 и $S_{298}^\circ = 31,33$ кал/моль·град для H_2 . Подстановкой в уравнение (III) значений $\Delta S_{298}^\circ = 27,5$ кал/моль·град и $T = 298^\circ \text{К}$ для ΔH_0 было получено значение, равное $-112,8$ кал/моль × град. Поскольку ΔH_0 изменяется с изменением температуры, то для интервала 1078—1373° К была рассчитана средняя величина

$\Delta H_0 = 50200$ кал/моль. Если это значение ΔH_0 и значение $I = -112,88$ кал/моль·град подставить в уравнение (II) и (IV) реакции для $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S}$, то получим:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= 50200 - 12,95T - 1,88 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &\quad + 0,503 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}, \\ \Delta Z_T^\circ &= 50200 + 29,82T \lg T - 1,88 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &\quad + 0,252 \cdot 10^5 T^{-1} - 112,88T, \end{aligned}$$

откуда

$$\Delta H_{298}^\circ = 46670 \text{ кал/моль и } \Delta Z_{298}^\circ = 38460 \text{ кал/моль.}$$

Восстановление карбида молибдена водородом

Шенк с сотрудниками [116], изучая реакцию восстановления карбида молибдена Mo_2C водородом $\text{Mo}_2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mo} + \text{CH}_4$, нашли значения константы равновесия $K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$ при двух температурах: 973 и 1123° К. При 973° $K_p = 3,55$, при 1123° К $K_p = 18,5$. Были рассчитаны $\Delta H_0 = 21500$ кал/моль и $I = -7,29$ кал/моль·град. Теплота и изобарный потенциал реакции равны:

$$\Delta H_T^\circ = 21500 + 2,5T,$$

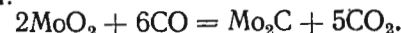
$$\Delta Z_T^\circ = 21500 - 5,8T \lg T - 7,29T,$$

откуда

$$\Delta H_{298}^\circ = 22250 \text{ кал/моль и } \Delta Z_{298}^\circ = 15050 \text{ кал/моль.}$$

Восстановление двуокиси молибдена окисью углерода

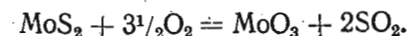
По данным Спенсера и Джастиса [117] двуокись молибдена восстанавливается с помощью СО до карбида молибдена по следующей реакции:



Константа равновесия этой реакции равна 1,44 при 810° С.

Окисление двухсернистого молибдена кислородом

Минерал молибденит MoS_2 при температурах выше 450—500° С интенсивно окисляется до трехокиси молибдена MoO_3 по реакции:



Реальный процесс идет по стадиям и эта реакция является суммарной. Ее изучали Глемстер и Луст [118], которые нашли для нее $\Delta H_{298}^\circ = -266,24$ ккал.

Глава III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ§ 14. ТИТАН МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 47,90$)

Кристаллическая структура, плотность и температура плавления

Изотопы титана. Астон [1] при помощи масс-спектрометра установил наряду с основным изотопом Ti^{48} существование четырех изотопов Ti^{46} , Ti^{47} , Ti^{49} и Ti^{50} . Данные об изотопах титана приведены в табл. 95.

Таблица 95
ИЗОТОПЫ ТИТАНА

Масса изотопа	Содержание изотопа, %	Атомный вес титана, составленного по изотопам
46	7,90	} 47,91
47	7,75	
48	73,45	
49	5,51	
50	5,34	

Были обнаружены также два нестабильных изотопа Ti^{45} и Ti^{51} .

Кристаллическая структура титана. Элементарный титан известен в двух аллотропических модификациях. Низкотемпературная, или α -модификация, обладает гексагональной решеткой с плотной упаковкой атомов; высокотемпературная, или β -модификация, обладает объемноцентрированной кубической решеткой.

Точка превращения α -модификации в β -модификацию лежит при $882,5^\circ$.

Периоды решетки α -титана. Данные о периодах a и c элементарной гексагональной ячейки α -титана приведены в табл. 96.

Наиболее точными данными о размерах ячейки α -титана при комнатной температуре являются данные Кларка [2].

Усредненные периоды элементарной решетки α -титана, подсчитанные Кларком [2] по результатам четырех отдельных измерений на различных образцах при $25 \pm 2^\circ$ имеют следующие значения: $a = 2,9503 \pm 0,0004 \text{ \AA}$; $c = 4,6831 \pm 0,0004 \text{ \AA}$; $c/a = 1,5873 \pm 0,0004$.

Таблица 96

ПЕРИОДЫ РЕШЕТКИ α -ТИТАНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

a	c	c/a	Год	Автор	Литературный источник
2,9503	4,6831	1,587	1949	Кларк	[2]
2,9496	4,6282	1,587	1953	Берри и Рэйнор	[3]
(2,945)	(4,679)	1,588	1952	Ростокер	[4]
2,9504	4,6834	1,587	1950	Финлей и Снайдер	[5]
2,952	4,695	1,591	1949	Литтон и Гонсер	[6]
2,951	4,68	1,59	1939	Фаст	[7]
2,9509	4,6904	1,5907	1949	Грейнер и Эллис	[8]
2,953	4,730	1,602	1936	Барджерс и Джекобс	[9]
2,953	4,729		1930	Хегг	[10]

Примечание. В скобках указаны приближенные значения.

Период решетки β -титана. Сведения о периоде объемноцентрированной кубической ячейки β -титана при различных температурах представлены в табл. 97.

Таблица 97

ПЕРИОД РЕШЕТКИ β -ТИТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура $^\circ\text{C}$	Период a \AA	Автор	Литературный источник
900	3,32	• Барджерс и Джекобс Эппельштеймер и Пенан Левинжер Аденштадт, Пекиньют и Рэймер	[9]
$900 \pm 5^\circ$	3,3132		[11]
Комнатная	$3,283 \pm 0,003^*$		[12]
"	$3,29^{**}$		[13]

* Данные, полученные экстраполяцией.

** Вычисленные данные.

Плотность α - и β -титана. Плотность α - и β -титана определялась многими авторами. Для α -титана (99,9%) Хюнтером [14], а затем Патерсоном [15] и Хевеши [16] была найдена плотность при 20° , равная соответственно 4,50; 4,49 и 4,50 г/см^3 . Лучинский [17] для α -титана приводит значение плотности при 20° , равное 4,512 г/см^3 .

Плотность α -титана при комнатной температуре 25 ± 2 , подсчитанная Кларком [2] из точных данных о периоде решетки, составляет 4,505 г/см^3 . Фаст [7] нашел пикнометрическим методом среднее значение для плотности, равное $4,507 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$.

β -модификация титана, согласно Барджерсу и Джекобсу [9] при 20° имеет плотность 4,31 г/см³. Плотность β -титана при 900° составляет 4,32 г/см³. Это значение получается расчетом из данных о периоде решетки при высокой температуре для металла, содержащего примеси (Барджерс и Джекобс [9]). Плотность β -титана, по Блочеру и Кампбэллу [18] равна 4,35, т. е. несколько больше, чем 4,32 г/см³. Она определена методом наблюдения за провисанием нагретого титанового волоска при 900°.

Атомный объем титана. Для атомного объема твердого титана Вейс и Кайзер [19] нашли значение 9,3; Хевеши [16] 10,93 и Бильтц и Майзель [20] 10,7 см³/г-атом.

Коэффициент термического расширения твердого титана. Коэффициент линейного расширения твердого титана непрерывно увеличивается по Хиднерту [21] от $5 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ при 150° до $12 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ при 565°. Коэффициент линейного расширения твердого титана при 20° принимается равным $7,14 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹.

Кроме Хиднерта [21], измерением линейного расширения поликристаллического титана занимались Эрфлинг [22], Фаст [7], Грейнер и Эллис [8]. У всех исследователей, кроме Фаста [7], имелись образцы титана с примесями. Поэтому результаты авторов [21, 22, 8] являются приближенными. Маквиллэн [23] полагает, что наиболее вероятным значением коэффициента линейного расширения для поликристаллического титана при 15° является $(8,35 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹.

Согласно источнику [6] коэффициент линейного расширения титана в интервале температур от 15 до 730° равен $(8,8-9,2) \times 10^{-6}$ град.⁻¹. По данным Берри и Рейнора [3] средние коэффициенты линейного расширения титана в направлениях осей a и c соответственно равны $11,03 \cdot 10^{-6}$ и $13,37 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹. Эти данные подтверждают результаты Эрфлинга [22], по которому расширение титана в направлении оси c на 20% выше, чем в направлении оси a .

Температура превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в титане. Превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в титане осуществляется при температуре 880° по Кроллу [24] и Барджерсу и Джекобсу [9] и $885 \pm 10^\circ$ по Фасту [25]. Де-Бур, Барджерс и Фаст [26] нашли, что температура превращения равна $880 \pm 20^\circ$; эти авторы наблюдали резкое изменение удельного сопротивления титана при указанной температуре. Образцом им служила проволока, через которую для нагрева пропускали электрический ток. Другие авторы также обнаруживали прерывное изменение физических свойств титана при температуре превращения. Это свойство было использовано для определения удельного сопротивления.

Маквиллэн [27] считает, что его данные о температуре превращения титана, найденные различными, не зависящими друг

от друга, экспериментальными методами, являются наиболее точными. Автор приводит значение для температуры превращения, равное $882,5 \pm 0,5^\circ$, которое находится в пределах ошибок других экспериментаторов.

Данные различных авторов о температуре превращения титана представлены в табл. 98.

Таблица 98

ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ $\alpha \rightleftharpoons \beta$ В ТИТАНЕ

Температура превращения, °С	Метод	Год	Автор	Литературный источник
882,5±1,0	Удельное сопротивление и давление водорода	1950—1951	Макквиллэн	[28]
От 883 до 887	Т. э. д. с.	1951	Уорнер	[29]
882±4	Термический анализ	1951	Дювез	[30]
884±3,5	То же	1953	Эдварс, Джонстон и Дитмарс	[31]
882,5±0,5	Термодинамический расчет	1950	Макквиллэн	[27]

Температуру превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в титане, равную 882°, рекомендуют Россини с сотрудниками [32], Стэлл и Синке [33].

Температура плавления титана. Температура плавления титана приведена в табл. 99.

Как видно из таблицы, примерно до 1950 г. полагали, что температура плавления титана лежит в интервале 1725—1800°, однако последующие работы показали, что она значительно ниже. Последнее обстоятельство объясняется наличием в титане таких примесей, как кислород, азот, углерод и др., которых ранние исследователи не могли исключить в своих работах.

Многие исследователи измеряли температуру плавления оптическим пирометром, за исключением Ориани, который в качестве образца применил подвешенную титановую проволоку, составляющую часть нагревательного контура. Момент расплавления проволоки фиксировался оптическим пирометром. Из данных таблицы наиболее достоверными можно считать данные Скофильда [48] и Ориани и Джонса [47].

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют температуру плавления титана 1678°.

Таблица 99

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ТИТАНА

Температура плавления, °С	Год	Автор	Литературный источник
1800—1850*	1910	Хюнтер	[14]
2200—2400	1910	Вейс, Кайзер	[19]
2700**	1910	Руфф	[34]
1795±15	1913	Барджес, Вальтенберг	[35]
2000	1919	Гертлер, Пирани	[36]
1802	1941	Лучинский	[17]
1725***	1946	Кроль, Шлехтен	[37]
1725***	1946	Дин и др.	[38]
1725***	1948	Вагганг, Ги	[39]
1725***	1948	Грейнер, Эллис	[40]
1725***	1949	Гонсер	[41]
1725***	1949	Стюарт	[42]
1723±20****	1949	Литтон и Гонсер	[6]
1716±25	1951	Хансен, Комен, Кесслер и Макферсон	[43]
1690±10	1951	Огден, Мэйкаф, Финлей, Джаффи	[44]
1696±15	1952	Аденштедт, Пекиньют, Рэймер	[13]
1680±10	1953	Мэйкаф, Огден, Джаффи	[45]
1660±10	1953	Скофильд и Бэкон	[46]
1672±4	1954	Ориани и Джонс	[47]
1665±5	1954	Сксфилд	[48]
1668±10	1956	Диардорф и Хейс	[49]

* Для титана, содержащего около 5% С.
 ** Для титана со следами железа.
 *** Для титана магнетермического.
 **** Для титана водидного.

Давление насыщенного пара и температура кипения

Температура кипения титана. Для температуры кипения титана некоторыми авторами найдены следующие значения (табл. 100).

Таблица 100

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ТИТАНА

Температура кипения, °С	Год	Автор	Литературный источник
2800	1916	Ван-Лаар	[50]
3400	1918	Мотт	[51]
3260	1947, 1949	Блочер и Кампбэлл	[52]
3500	1958	А. Д. Макквиллэн, М. К. Макквиллэн	[23]

В монографии Лучинского [17] температура кипения титана $>3450^\circ$. Стэлл и Синке [33] рекомендуют 3550° . По-видимому это значение температуры кипения титана наиболее достоверное. Ее можно рекомендовать для использования в термодинамических расчетах.

Давление насыщенного пара титана. Указанными ниже авторами использовался метод Лангмюра, основанный на измерении скорости испарения образца из проволоки, для нахождения зависимости давления пара титана в атмосферах от абсолютной температуры.

Блочер и Кампбэлл [52] нашли давление пара титана по этому методу в интервале температур $1500—1800^\circ\text{К}$. Результаты опытов представлены в табл. 101.

Таблица 101

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТИТАНА

Температура °К	Время, сек.	Скорость испарения ¹ г/см ² ·сек	Давление пара ¹ , ат
1510	144000	$1,62 \cdot 10^{-8}$; $1,80 \cdot 10^{-8}$	$2,05 \cdot 10^{-9}$; $2,28 \cdot 10^{-9}$
1613	39300	$1,60 \cdot 10^{-7}$; $1,86 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$; $2,42 \cdot 10^{-8}$
1636	21120	$2,90 \cdot 10^{-7}$; $3,10 \cdot 10^{-7}$	$3,80 \cdot 10^{-8}$; $4,10 \cdot 10^{-8}$
1727	4800	$1,33 \cdot 10^{-6}$; $1,37 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$; $1,86 \cdot 10^{-7}$
1822	1050	$9,20 \cdot 10^{-6}$; $8,90 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$; $1,24 \cdot 10^{-6}$

¹ Первые цифры получены при измерении сопротивления титановой проволоки, вторые с учетом уменьшения ее веса.

По данным Блочера и Кампбэлла [52] зависимость давления пара от абсолютной температуры в интервале от 1500 до 1800°К выражается уравнением:

$$\lg P = 7,782 - \frac{24,275}{T} - 0,00023T.$$

Карпентер и Майер [53] изучали скорость испарения титана в интервале температур от 1650 до 1810°К .

По данным этих исследователей [53] зависимость давления пара титана от температуры, рассчитанная из величин скорости испарения титана, для указанного интервала имеет вид:

$$\lg P = 7,30 - \frac{24200}{T}.$$

Эдвардс с сотрудниками [31] определяли давление пара титана по методу Лангмюра в интервале температур $1587—1764^\circ\text{К}$. Результаты опытов представлены в табл. 102.

Таблица 102

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТИТАНА [31]

Номер образца	Температура, °K	Время сек.	Общая потеря в весе, г	Эффективная площадь, см²	Скорость испарения г·см ⁻² ·сек ⁻¹ ·10 ⁸	Давление пара ат·10 ⁻⁸
8	1587	24652	0,0233	15,8993	5,952	0,773
7	1624	6890	0,01557	15,9284	14,187	1,864
1	1651	4493	0,001749	15,9709	24,374	3,228
6	1667	4846	0,002473	15,9800	31,935	4,251
2	1675	2983	0,001803	15,9748	37,836	5,047
5	1698	3438	0,003261	16,0987	58,918	7,914
3	1725	1895	0,002988	16,1529	97,916	13,245
9	1764	2185	0,007366	16,1206	191,907	26,269

Величины давления пара титана [31] в указанном интервале температур охватываются уравнением:

$$\lg P (am) = 7,7960 - \frac{24,644}{T} - 0,000227T.$$

Викери [54] определил константы A и B к упрощенной формуле давления пара: $\lg P$ (мм рт. ст.) = $A - \frac{B}{T}$ для титана в жидком и твердом состоянии. Для твердого титана: $A = 3,810$ и $B = 2472$, для жидкого: $A = 3,350$ и $B = 1525$.

Блочер и Кампбэлл [18] из своих экспериментальных данных получили эмпирические уравнения температурной зависимости давления пара титана в твердом и жидком состоянии, имеющие вид:

$$\lg P = \frac{24275}{T} - 0,23 \cdot 10^{-3} \cdot T + 10,66 (1200 - 2000^\circ K),$$

$$\lg P = -\frac{22110}{T} + 9,135 (T_{пл} - T_{кип}).$$

Ван-Аркель [55] линейной экстраполяцией кривой давления пара титана до его температуры плавления ($2000 \pm 10^\circ K$) получил значение, равное $1,2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Россини с сотрудниками [32] для давления пара титана при 1812° рекомендуют значение $0,036$ мм рт. ст.

Теплоемкость, теплота превращения, возгонки, плавления и испарения титана, энергия и изобарный потенциал возгонки, энтропия превращения

Теплоемкость титана. Согласно Келли [56] удельная и атомная теплоемкости ковкого титана, полученного восстанов-

лением четыреххлористого титана натрием при низких температурах, имеют значения, приведенные в табл. 103.

Таблица 103

УДЕЛЬНАЯ И АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТИТАНА [56]

Температура °C	Атомная теплоемкость кал/г·атом × град	Удельная теплоемкость кал/г·град	Температура °C	Атомная теплоемкость кал/г·атом × град	Удельная теплоемкость кал/г·град
— 219,5	1,278	0,0266	— 88,8	5,142	—
— 202,5	2,142	—	— 68,3	5,355	0,1118
— 189,2	2,737	0,0571	— 48,1	5,538	—
— 170,1	3,460	—	— 28,1	5,683	0,1184
— 149,8	4,061	0,0848	— 7,3	5,822	—
— 129,6	4,516	—	+ 12,8	5,951	—
— 109,1	4,879	0,1018	+ 22,1	5,984	0,1249

Келли [56] определял удельную теплоемкость титана в интервале $53,5 - 295,1^\circ K$ на образцах с содержанием 98,75% титана. Котен и Джонсон [57], повторяя работу Келли [56] на титане высокой чистоты для интервала температур $15,4 - 305,5$, получили данные по атомной теплоемкости, представленные в табл. 104.

Таблица 104

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТИТАНА [57]

Температура °K	Удельная теплоемкость кал/г·атом·град	Температура °K	Удельная теплоемкость кал/г·атом·град	Температура °K	Удельная теплоемкость кал/г·атом·град
15	0,040	125	4,155	225	5,539
25	0,157	150	4,684	250	5,713
50	1,136	175	5,043	275	5,864
75	2,402	200	5,321	298,16	5,976
100	3,434				

Макквиллэн [23] для удельной теплоемкости титана при $15^\circ C$ приводит значение $0,1248 \pm 0,0002$ кал/г·град.

Истинная атомная теплоемкость титана при различных температурах по данным Егера и др. [58] следующая:

t °C	C _p , кал/г·атом·град
200	6,507
817	8,901
905	10,280

Средние удельная и атомная теплоемкости титана приведены в табл. 105.

Таблица 105

СРЕДНИЕ УДЕЛЬНАЯ И АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТИТАНА

$t, ^\circ\text{C}$	C_p кал/град·г	C_p кал/г·атом·град	Год	Автор	Литературный источник
-185 — 20	0,0824	—	1907	Нордмайер, Бернулли	[59]
100 и выше	0,1418	6,830	1910	Вейс, Кайзер	[19]
0—100	0,1462	}	1910	Хюнтер	[14]
0—187,5	0,1503				
0—254	0,1516				
0—333	0,1563				
-253 — 196	0,0205				
0	0,1442	—	1913	Дьюар	[60]
50	0,1458	}	1941	Лучинский	[17]
100	0,1497				
200	0,1578				
300	0,1660				

В табл. 106 приведены теплоемкости твердого, жидкого и газообразного титана из сводки Стэлла и Синке [33].

Таблица 106

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО, ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТИТАНА
кал/г·атом·град

Твердый титан		Жидкий титан		Газообразный титан		
$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p (н)	C_p (и)*
298	5,98	1200	7,72	2000	8,00	5,86
300	5,98	1300	7,84	2100	8,00	5,99
400	6,36	1400	7,95	2200	8,00	6,13
500	6,62	1500	8,06	2300	8,00	6,27
600	6,84	1600	8,16	2400	8,00	6,41
700	7,02	1700	8,26	2500	8,00	6,55
800	7,18	1800	8,36	2600	8,00	6,70
900	7,33	1900	8,46	2700	8,00	6,84
				2800	8,00	6,99
1000	7,47			2900	8,00	7,13
1100	7,60			3000	8,00	7,28

* Теплоемкость газообразного титана, принимаемого за идеальный мономолекулярный газ.

Россини с сотрудниками [32] для C_p рекомендуют два значения: для твердого титана 6,010 кал/г·атом·град и для газообразного титана 5,8385 кал/г·атом·град.

Для температурной зависимости истинной атомной теплоемкости Келли [61] вывел следующую формулу:

$$C_p \approx 8,91 + 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,33 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

По данным этого же автора [62], атомная теплоемкость титана равна:

для α -Ti (в интервале 298—1150° K)

$$C_p = 5,25 + 2,52 \cdot 10^{-3} T,$$

для β -Ti (в интервале 1150—1500° K)

$$C_p = 7,50 \text{ кал/г·атом·град.}$$

Егер и др. [63] приводят следующие уравнения для температурной зависимости удельной (I) и атомной (II) теплоемкости титана:

$$C_p = 0,08724 + 0,37852 \cdot 10^{-3} t - 0,813165 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,607508 \cdot 10^{-9} \cdot t^3, \quad (I)$$

$$C_p = 4,1964 + 0,018208 \cdot t - 0,39114 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,29223 \cdot 10^{-7} t^3. \quad (II)$$

Егер и др. в более поздней своей работе [64] приводят уравнение атомной теплоемкости как функции абсолютной температуры, имеющее вид:

$$C_p = 5,9 + 2,96 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (5\%, 298 — 750° K).}$$

Скрытая теплота превращения титана. Калориметрические данные по скрытой теплоте превращения отсутствуют. Макквиллэн [23], проведя термодинамический расчет зависимости парциального давления водорода от температуры и концентрации водорода в системе титан — водород, получил для скрытой теплоты превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в титане значение 678 кал/моль с точностью $\pm 10\%$.

Кубашевский и Эванс [65] без указания на источник приводят предположительную величину теплоты превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в титане, равную 350 кал/моль. Келли [62], Стэлл и Синке [33] рекомендуют $L_{\text{пр}} = 950 \text{ кал/моль}$ при $T_{\text{пр}} = 1155^\circ \text{K}$.

Энтропия превращения титана. Энтропия превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в титане равна $\Delta S_{\text{пр}} = 0,830 \text{ кал/г·атом·град}$ при 1150°K [57], по другим источникам [23] она равна 0,587 кал/г·атом·град.

Теплота возгонки титана. На основании данных табл. 101 Блочер и Кампбэлл [18] рассчитывали величины теплот

возгонки $L_{\text{возг}}$ титана для соответствующих температур из следующих уравнений:

$$R \ln P(am) = \left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_{(ТВ)} - \left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_{(Г)} = \frac{L_{\text{возг}}}{T},$$

где

$$\left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_{(ТВ)} = \frac{1}{T} \int_0^T C_p dT - \int_0^T C_p d \ln T.$$

Функции свободной энергии для газообразного титана определялись из данных спектроскопии.

Результаты расчета теплоты возгонки $L_{\text{возг}}$ титана приведены в табл. 107.

Таблица 107

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ТИТАНА [18]

$T, ^\circ\text{K}$	$\left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_Г$	$\left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_{ТВ}$	$L_{\text{возг}}^*$	$L_{\text{возг}}^{**}$
	кал/г-атом.град		кал/г-атом	
1510	46,282	12,26	111393; 111076	110094
1613	46,637	12,73	111394; 110894	110926
1636	46,713	12,84	110937; 110724	111101
1727	47,005	13,23	111633; 111512	111892
1822	47,294	13,61	110486; 110595	112636

* Первые цифры определены путем измерения сопротивления, вторые — методом измерения веса.

** Теплота возгонки $L_{\text{возг}}$ рассчитана по уравнению Карпентера и Ривелла [66].

Кубашевский и Эванс [65] из данных Блочера и Кампбелла по теплоте возгонки титана рекомендуют два значения: $111,7 \pm 8,0$ ккал/моль при 25° и $106,2 \pm 5,0$ ккал/моль при 1730° .

Равным образом, на основании своих данных о давлении пара титана (табл. 102) Эдварс с сотрудниками [31] рассчитали теплоты возгонки $L_{\text{возг}}$ титана в интервале от 1587 до 1764°K . Данные по теплоте возгонки $L_{\text{возг}}$ титана сведены в табл. 108.

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют лишь одно значение теплоты возгонки при 298°K : $L_{\text{возг}} = 112$ ккал/моль. У Стэлла и Синке [33] приводится величина $L_{\text{возг}}$, равная $106,5$ ккал/г-атом при 1812° и $0,036$ мм рт. ст.

Таблица 108

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ТИТАНА [31]

$T, ^\circ\text{K}$	$-R \ln P$	$-\left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_{(ТВ)}$	$-\left(\frac{Z_T^0 - H_0}{T} \right)_Г$	$L_{\text{возг}}$
	кал/г-атом.град			кал/г-атом
1587	37,1237	12,520	46,551	112923
1624	35,3745	12,688	46,678	112648
1651	34,2826	12,809	46,764	112660
1667	33,7357	12,877	46,815	112814
1675	33,3947	12,910	46,840	112769
1698	32,5005	13,007	46,910	112753
1725	31,4763	13,120	46,995	112721
1764	30,1161	13,280	47,111	112803

Энтропия возгонки титана. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют: $\Delta S_{\text{возг}} = 51,0$ кал/г-атом.град при температуре 1812° и давлении $0,036$ мм рт. ст.

Изобарный потенциал возгонки титана. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют величину изобарного потенциала возгонки титана, равную $\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 101$ ккал/моль при 298°K .

Скрытая теплота плавления титана. При высокой температуре титан очень активно реагирует со всеми известными огнеупорными материалами, что затрудняет экспериментальное определение скрытой теплоты плавления титана. Макквиллэн [23] полагает, что скрытая теплота плавления титана должна составить приблизительно 5 ккал/г-атом. Теплота плавления титана, рекомендуемая Кубашевским и Эвансом [65], составляет $4,5 \pm 0,5$ ккал/г-атом. В сводке Стэлла и Синке [33] приводится величина $L_{\text{пл}}$, равна $3,7$ ккал/моль при температуре плавления титана 1950°K .

Скрытая теплота испарения титана. Блочером и Кампбэллом [18], Карпентером и Майером [53] и Эдварсом с сотрудниками [31] была определена скрытая теплота испарения титана, равная соответственно $L_{\text{исп}} = 111,064 \pm 0,578$, $L_{\text{исп}} = 112,55 \pm 0,55$ и $L_{\text{исп}} = 112,763 \pm 0,153$ ккал/г-атом. Наиболее вероятным значением скрытой теплоты испарения Макквиллэн [23] считает $112,5 \pm 0,3$ ккал/г-атом. По Стэлли и Синке [33] $L_{\text{исп}}$ титана равна 102500 ккал/г-атом при температуре кипения титана 3550°K .

Энтальпия и энтропия титана. Функция Φ'

Энтальпия титана. Данные Егера и др. [64] по энтальпии (табл. 109), Келли [62] охватил следующими уравнениями: для α -Ti (3%, 298—1150°K)

$$H_T - H_{298} = 5,25T + 1,26 \cdot 10^{-3}T^2 - 1677,$$

для β -Ti (3%, 1150—1500°K)

$$H_T - H_{298} = 7,50T - 1650.$$

Таблица 109

ЭНТАЛЬПИЯ ТИТАНА [64]

$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом
400	625	900	4070	1200	7350
500	1250	1000	4840	1300	8100
600	1920	1100	5630	1400	8850
700	2610	1150 (α)	6030	1500	9600
800	3330	1150 (β)	6980		

Котен и Джонстон [57] определили значения энтальпии титана в интервале температур от 15 до 298, 16°K. Результаты этих авторов представлены в табл. 110.

Таблица 110

ЭНТАЛЬПИЯ ТИТАНА [57]

$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия $H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом
15	0,15	125	229,00	225	727,30
25,0	0,94	150	339,90	250	868,00
50	15,31	175	461,90	275	1012,80
75	50,10	200	591,50	298,16	1149,90
100	133,70				

Энтальпия титана в пределах от 200 до 817° может быть вычислена по формуле, которую приводит Егер и др. [58]:

$$\Delta H_T = 0,08724t + 0,18926 \cdot 10^{-3}t^2 -$$

$$- 0,271055 \cdot 10^{-6}t^3 + 0,151877 \cdot 10^{-9}t^4.$$

В табл. 111 приведена энтальпия твердого, жидкого и газообразного титана, взятая из сводки Стэлла и Синке [33]. Во

втором столбце таблицы — энтальпия твердого, жидкого и газообразного титана, в третьем столбце — энтропия газообразного титана, принимаемого за идеальный монокристаллический газ.

Таблица 111

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО, ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТИТАНА [33]

$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия		$T, ^\circ\text{K}$	Энтальпия	
	$H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом		$H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	$H_T - H_{298}^\circ$ кал/г-атом
298	0	0	1700	11290	7370
300	11	11	1800	12130	7926
400	629	577	1900	12970	8494
500	1280	1119	2000	17500	9074
600	1950	1648	2100	18300	9666
700	2640	2168	2200	19100	10273
800	3355	2683	2300	19900	10893
900	4080	3194	2400	20700	11527
1000	4820	3704	2500	21500	12175
1100	5575	4214	2600	22300	12837
1200	7290	4726	2700	23100	13514
1300	8070	5241	2800	23900	14206
1400	8860	5762	2900	24700	14912
1500	9660	6289	3000	25500	15633
1600	10470	6825			

Энтропия титана. Котен и Джонсон [57] определили энтропию титана в интервале температур 15—298°K, значения которой приведены в табл. 112.

Таблица 112

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО ТИТАНА [57]

$T, ^\circ\text{K}$	S_T° кал/г-атом \times \times град	$T, ^\circ\text{K}$	S_T° кал/г-атом \times \times град	$T, ^\circ\text{K}$	S_T° кал/г-атом \times \times град
15	0,013	125	2,811	225	5,735
25	0,054	150	3,652	250	6,328
50	0,414	175	4,403	275	6,879
75	1,123	200	5,095	298,16	7,334
100	1,963				

Атомная энтропия титана, по данным некоторых авторов, приведена в табл. 113.

Таблица 113

АТОМНАЯ ЭНТРОПИЯ ТИТАНА, кал/г-атом-град

S_{298}°	Год	Автор	Литературный источник
10,62	1921	Латимер	[67]
$6,6 \pm 0,4$	1917	Льюис, Гибсон	[68]
$6,5 \pm 0,0$	1922	Льюис, Гибсон, Латимер	[69]
6,3	1923	Истмен	[70]

Вычисление энтропии твердого титана из его теплоемкости, измеренной Келли [71], дает величину $S_{298}^{\circ} = 7,24 \pm \pm 0,05$ кал/г-атом-град.

Кубашевский и Эванс [65], ссылаясь на Келли, рекомендуют: $S_{298}^{\circ} = 7,2 \pm 0,4$ кал/г-атом-град; Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $S_{298}^{\circ} = 7,24$ кал/г-атом-град.

Энтропия газообразного титана, вычисленная Бачером и Гойдсмитом [72], составляет $S_{298}^{\circ} = 43,07 \pm 0,1$ кал/г-атом \times град; Келли [71] рекомендует $S_{298}^{\circ} = 43,08 \pm 0,01$ кал/г-атом \times град и Россини с сотрудниками [32] $S_{298}^{\circ} = 43,069$ кал/г-атом \times град.

Для температурного интервала 400—1500° К Келли [71] приводит значения энтропии титана, найденные Егером и др. [64] (табл. 114).

Таблица 114

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО ТИТАНА [71], кал/г-атом-град

$T, ^{\circ}\text{K}$	$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$	$T, ^{\circ}\text{K}$	$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$	$T, ^{\circ}\text{K}$	$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$
400	1,80	900	7,31	1200	10,38
500	3,20	1000	8,12	1300	10,98
600	4,42	1100	8,87	1400	11,53
700	5,48	1150 (α)	9,23	1500	12,05
800	6,44	1150 (β)	10,06		

В табл. 115 приведены значения энтропии твердого, жидкого и газообразного титана, взятые из сводки Стэлла и Синке [33]. Во втором столбце — энтропия жидкого, твердого и газообразного титана, в третьем столбце — энтропия титана, принятого за идеальный моноатомный газ.

Таблица 115

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО, ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТИТАНА [33]

$T, ^{\circ}\text{K}$	Энтропия		$T, ^{\circ}\text{K}$	Энтропия	
	S_T° кал/град-г-атом	S_T° кал/град-г-атом		S_T° кал/град-г-атом	S_T° кал/град-г-атом
<i>Твердый титан</i>			1500*	19,44	51,63
298	7,33	43,07	1600	19,96	51,98
300	7,37	43,10	1700	20,46	52,31
400	9,15	44,74	1800	20,94	52,63
500	10,60	45,95	1900	21,39	52,93
600	11,82	46,91	<i>Газообразный титан</i>		
700	12,89	47,71	2000	23,71	53,23
800	13,84	48,40	2100	24,10	53,52
900	14,70	49,00	2200	24,47	53,80
1000	15,48	49,54	2300	24,83	54,08
1100	16,19	50,03	2400	25,17	54,35
<i>Жидкий титан</i>			2500	25,50	54,61
1200	17,68	50,47	2600	25,81	54,87
1300	18,30	50,88	2700	26,11	55,13
1400	18,89	51,27	2800	26,40	55,38
			2900	26,68	55,63
			3000	26,96	55,87

Приведенные потенциалы титана. Для титана Котеном и Джонсоном [57] рассчитана функция $\Phi' = -\frac{Z_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{T}$ при низких температурах вплоть до 298,16° К. Результаты их подсчета приведены в табл. 116.

Таблица 116

ФУНКЦИЯ Φ' ДЛЯ ТИТАНА [57]

$T, ^{\circ}\text{K}$	Функция Φ' кал/г-атом \times град	$T, ^{\circ}\text{K}$	Функция Φ' кал/г-атом \times град	$T, ^{\circ}\text{K}$	Функция Φ' кал/г-атом \times град
15	0,003	125	0,979	225	2,502
25	0,017	150	1,383	250	2,856
50	0,108	175	1,764	275	3,196
75	0,322	200	2,137	298,16	3,478
106	0,626				

Значения функции $\Phi'' = -\frac{Z_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{T}$ для твердого, жидкого и газообразного титана даны в табл. 117, во втором столбце. Третий столбец содержит значения Φ'' для титана, принятого за идеальный моноатомный газ (Стелл и Синке [33]).

Таблица 117

ФУНКЦИЯ $-\left(\frac{Z_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}\right)$ для твердого, жидкого
и газообразного титана [33]

$T, ^\circ\text{K}$	$-\frac{Z_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ кал/град \times \times г-атом	$-\frac{Z_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ кал/град \times \times г-атом	$T, ^\circ\text{K}$	$-\frac{Z_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ кал/град \times \times г-атом	$-\frac{Z_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ кал/град \times \times г-атом
Твердый титан			Жидкий титан		
298	7,33	43,07	1500	13,00	47,44
300	7,34	43,07	1600	13,42	47,72
400	7,58	43,30	1700	13,82	47,98
500	8,04	43,72	1800	14,21	48,23
600	8,57	44,17	1900	14,57	48,46
700	9,12	44,62	Газообразный титан		
800	9,65	45,05	2000	14,96	48,70
900	10,17	45,46	2100	15,39	48,92
1000	10,66	45,84	2200	15,79	49,14
1100	11,13	46,20	2300	16,18	49,35
Жидкий титан			2400	16,55	49,55
1200	11,61	46,54	2500	16,90	49,74
1300	12,10	46,85	2600	17,24	49,94
1400	12,57	47,16	2700	17,56	50,13
			2800	17,87	50,31
			2900	18,17	50,49
			3000	18,46	50,66

§ 15. ОКИСЛЫ ТИТАНА

Для титана известны следующие окислы: TiO ; Ti_3O_4 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 и TiO_3 .

Закись титана TiO ($M = 63,9$)

Кристаллическая структура TiO . Как сообщил Эрлих [73] и подтвердили после него другие исследователи [2], соединение TiO имеет гранецентрированную кубическую структуру NaCl . Период элементарной ячейки TiO равен $4,24 \text{ \AA}$ [75]. По Эрлиху [73] период кристаллической решетки закиси титана TiO стехиометрического состава равен $4,165 \text{ \AA}$. Грове и др. [82], исследуя твердую фазу TiO рентгеновским методом, нашли, что она не показывает заметного структурного изменения вплоть до температуры плавления.

Плотность TiO . Плотность TiO , по данным Бреккена [76], составляет $5,53 \text{ г/см}^3$, по исследованиям Давиля и Шротера [77]— $4,93 \text{ г/см}^3$.

Температура превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в TiO . Нейлор [78] сообщает, что превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в TiO (вернее в $\text{TiO}_{0,7-1,25}$) осуществляется при температуре 1264°K . По данным, приводимым Кубашевским и Гопкинсом [79], она равна 990° . Кубашевский и Эванс [65] для температуры превращения рекомендуют 991° . Это же значение рекомендуют Россини с сотрудниками [32].

Температура плавления TiO . Температуру плавления TiO Пирани и Альтертум [80] определили равной 1750° . Позднее Бумпс, Кесслер и Хансен [81] нашли, что твердая фаза TiO при 2010°K , подвергаясь перитектической реакции, разлагается на α -титан и жидкую фазу. Кубашевский и Эванс [65] для температуры плавления TiO рекомендуют 2020°K .

Давление насыщенного пара TiO . Грове и др. [82] изучали парообразование TiO эффузионным методом Кнудсена. Результаты собственных измерений давления насыщенного пара TiO ими были охвачены уравнением:

$$\lg P = -\frac{29421}{T} - 0,583 \cdot 10^{-3}T + 10,43.$$

По Гиллесу и Уитлей [83] при температуре $2275 \pm 50^\circ \text{K}$ общее давление газообразной фазы при равновесии с фазой TiO равно 10^{-3} ат , при $2970 \pm 100^\circ \text{K}$ — 1 ат .

Теплоемкость TiO . Ниже приведены молярные теплоемкости твердой TiO при низких температурах по Келли [62]:

Температура, $^\circ\text{K}$	10	25	50	100	150	200	298,16
Молярная теплоемкость, кал/град·моль	(0,00)*	(0,09)*	0,65	3,05	5,47	7,34	9,55

Келли [62], ссылаясь на Нейлора [78], рекомендует два уравнения для молярной теплоемкости закиси титана: для $\text{TiO}(\alpha)$ ($1,5\%$, $298-1264^\circ \text{K}$)

$$C_p = 10,57 + 3,60 \cdot 10^{-3}T - 1,86 \cdot 10^{-5}T^{-2},$$

для $\text{TiO}(\beta)$ (1% , $1264-1800^\circ \text{K}$)

$$C_p = 11,85 + 3,00 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплоемкость TiO в стандартных условиях равна [32]: $C_{p298} = 9,55 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в TiO . Теплоту превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в TiO Нейлор [78] определил равной $0,82 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ при 1264°K . Это же значение рекомендуют Россини с сотрудниками [32] и Келли [13].

* Экстраполяция.

Энтродия превращения TiO . Энтродия превращения TiO , рекомендуемая Келли [62], Россини и др. [32], составляет $\Delta S = 0,65 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ при 1264°K .

Теплота плавления TiO . Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют теплоту плавления TiO , равной $14,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$.

Теплота возгонки TiO . Как сообщает Гиллес и Уитлей [83], теплота возгонки твердой TiO равна $L_{\text{возг}}^0 = 135 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ при 298°K , по данным Грове и др. [82], она равна $134,6 \text{ ккал/моль}$. Берковиц и др. [84] масс-спектрометрическим методом для процесса возгонки $\text{TiO(тв)} \rightarrow \text{TiO(г)}$ нашли величину $L_{\text{возг}}^0 = 139 \text{ ккал/моль}$ при 298°K .

Энергия диссоциации TiO . Энергия диссоциации закиси титана на атомы: $\text{TiO(г)} = \text{Ti(г)} + \text{O}$ при 0°K , полученная экстраполяцией, составляет по Гиллесу и Уитлею [83] $160 \pm \text{ккал/моль}$.

Энтальпия TiO . Данные Нейлора [78] по энтальпии приведены в табл. 118. Эти данные Келли [62] охватил уравнениями: для $\text{TiO}(\alpha)$ (1%, $298-1264^\circ \text{K}$)

$$H_T - H_{298}^0 = 10,56T + 1,8 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,86 \cdot 10^5T^{-1} - 3935,$$

для $\text{TiO}(\beta)$ (0,5%, $1264-1800^\circ \text{K}$)

$$H_T - H_{298}^0 = 11,85T + 1,50 \cdot 10^{-3}T^2 - 4100.$$

Энтальпия ΔH для закиси титана TiO , полученной восстановлением двуокиси титана углеродом $\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{TiO} + \text{CO}$, была вычислена согласно Самсонову [93] по уравнению $\lg K_p = \lg P_{\text{CO}} = 4,574T \cdot (T\Delta S - \Delta H)$. Она оказалась равной $139,37 \text{ ккал/моль}$ в интервале $960-1233^\circ$. Эта величина довольно близка к известным экспериментальным величинам других авторов.

Таблица 118

ЭНТАЛЬПИЯ TiO [78], ккал/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	1080	900	7230	1264(β)	13270
500	2220	1000	8600	1300	13840
600	3410	1100	10020	1400	15430
700	4640	1200	11490	1500	17050
800	5910	1264(α)	12450		

Энтродия TiO . Келли [62] приводит данные Нейлора [78] по энтродии TiO в температурном интервале $400-1500^\circ \text{K}$ (табл. 119).

Таблица 119

ЭНТРОПИЯ TiO [78], ккал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0 - S_{298}^0$
400	3,11	900	12,96	1264 (β)	18,46
500	5,65	1000	14,40	1300	18,90
600	7,82	1100	15,75	1400	20,08
700	9,71	1200	17,03	1500	21,20
800	11,47	1264 (α)	17,81		

Использование Келли [71] данных Шомейта [85] о теплоемкости закиси титана при низких температурах при расчете энтродии твердой TiO привело к следующим значениям: $S_{52}^0 = 0,25$ (экстраполяция), $S_{298}^0 - S_{52}^0 = 8,06$ (измерено) и $S_{298}^0 = 8,31 \pm 0,04 \text{ ккал/град} \cdot \text{моль}$.

При подсчете энтродии газообразной TiO Келли [71] использовал данные о молекулярных константах [86] и данные спектроскопии [87]. Использование этих данных привело к значению энтродии для TiO(г) , равному $S_{298}^0 = 55,80 \pm 0,10 \text{ ккал/моль} \times \text{град}$. Кубашевский и Эванс [65] с ссылкой на Шомейта [85] для энтродии твердого TiO рекомендуют величину $8,3 \pm 0,1 \text{ ккал/моль} \times \text{град}$; Россини с сотрудниками [32] рекомендуют эту же величину.

Теплота образования TiO . Хумфрей [88] нашел, что теплота образования TiO(г) при 0°C равна $\Delta H^0 = -123,9$. Брюер [74], ссылаясь на Хумфрея [88], рекомендует $\Delta H_{298}^0 = -123,9 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$. Кубашевский и Эванс [65], без ссылки на кого-либо, рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -135,0 \pm 10,0 \text{ ккал/моль}$.

Теплота образования газообразной TiO составляет $\Delta H_{298}^0 = 43 \text{ ккал/моль}$. Эту величину рекомендуют Россини с сотрудниками [32].

Энтродия образования TiO . Для энтродии образования твердой TiO Брюер [74] приводит значение $\Delta S_{298}^0 = -22,8 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$.

Изобарный потенциал образования TiO . Изобарный потенциал образования TiO Хумфрей [88] определил равным $\Delta Z^0 = -116,92 \text{ ккал/моль}$ при 0°C . Брюер [74] рекомендует величину $\Delta Z_{298}^0 = -117,1 \text{ ккал/моль}$.

Кубашевский [89] для изобарного потенциала образования твердой TiO рекомендует уравнение:

$$\Delta Z_T^\circ = -135600 - 3,58T \lg T + 34,17T,$$

справедливое в интервале от 298 до 2000° К. Точность данного уравнения составляет ± 8 ккал/моль.

Оксид титана Ti_3O_4 ($M = 207,70$)

Оксид титана Ti_3O_4 является неустойчивым продуктом [79]. На метастабильность Ti_3O_4 подобно V_3O_4 указывают Чретин и Висс [90].

Оксид титана Ti_2O_3 ($M = 149,8$)

Кристаллическая структура Ti_2O_3 . Эрлих [73] нашел, что Ti_2O_3 имеет гексагональную кристаллическую структуру типа корунда с периодами $a = 5,15 \text{ \AA}$, $c = 13,61 \text{ \AA}$ и $c/a = 2,64$.

По Грове и др. [82] Ti_2O_3 не испытывает заметного структурного изменения до температуры плавления включительно.

Температура превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в Ti_2O_3 . Фокс и Лорьерс [91] сообщили, что переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в Ti_2O_3 осуществляется при температуре 473° К. Проверкой данных Фокса и Лорьерса [91] Нейлор [78] подтвердил эту температуру. Кубашевский и Эванс [65], Россини с сотрудниками [32] также рекомендуют ее.

Температура плавления Ti_2O_3 . Брюер [74] для температуры плавления Ti_2O_3 приводит величину 2400° К. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют это же число.

Давление насыщенного пара Ti_2O_3 . Эффузионным методом Кнудсена Гровер и др. [82] изучали парообразование Ti_2O_3 . Они нашли, что Ti_2O_3 при парообразовании разлагается на $\text{TiO}(г) + \text{TiO}_2(г)$ с $\Delta H_0^\circ = 296,0$ ккал/моль. Собственные данные ими были объединены следующим уравнением:

$$\lg P_{\text{TiO}} P_{\text{TiO}_2} = -\frac{64700}{T} - 1,26 \cdot 10^{-3} T + 21,65.$$

Мотт [51] для Ti_2O_3 получил точку кипения, равную 3300° К. Брюер [74] в порядке рекомендации приводит для температуры парообразования Ti_2O_3 значение $3300 \pm 300^\circ \text{ К}$, при котором общее давление газообразных продуктов при равновесии с фазой Ti_2O_3 достигает 1 ат.

Теплоемкости Ti_2O_3 . Данные по теплоемкости твердой Ti_2O_3 при низких температурах приводит Келли [71]:

Температура, °К	10	25	50	100	150	200	296,16
Мольная теплоемкость, кал/моль·град	(0,01)*	(0,17)*	1,26	6,30	12,30	17,26	24,27

Зависимость мольной теплоемкости Ti_2O_3 от абсолютной температуры по Нейлору [78] выражается уравнениями: для $\text{Ti}_2\text{O}_3(\alpha)$ (2%, 298—473° К)

$$C_p = 7,31 + 53,52 \cdot 10^{-3} T;$$

для $\text{Ti}_2\text{O}_3(\beta)$ (1%, 473—1800° К)

$$C_p = 34,68 + 1,30 \cdot 10^{-3} T - 10,20 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Россини с сотрудниками [32] для Ti_2O_3 приняли C_p , равную 23,27 кал/моль·град при 298° К.

Теплота превращения Ti_2O_3 . Нейлор [78] определил теплоту превращения Ti_2O_3 , равную $L_{\text{прев}} = 215$ кал/моль при 473° К. Кубашевский и Эванс [65], ссылаясь на Нейлора [78], рекомендуют $L_{\text{прев}} = 0,22 \pm 0,05$ ккал/моль. Эту же величину рекомендуют Россини с сотрудниками [32].

Энтальпия превращения Ti_2O_3 . По данным Нейлора [78] энтальпия превращения из α в β -состояние в Ti_2O_3 равна $\Delta S = 0,450$ кал/моль·град при 473° К. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $\Delta S_{\text{прев}} = 0,46$ при 473° К.

Энтальпия Ti_2O_3 . Данные Нейлора [78] по энтальпии Ti_2O_3 , приведенные в табл. 120, Келли охвачены следующими уравнениями:

для $\text{Ti}_2\text{O}_3(\alpha)$ (2%, 298—473° К)

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 7,31T + 26,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 4558;$$

для $\text{Ti}_2\text{O}_3(\beta)$ (0,5%, 473—1800° К)

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 34,68T + 0,65 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,20 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 13605.$$

Таблица 120

ЭНТАЛЬПИЯ Ti_2O_3 [78], кал/моль

$T, ^\circ \text{К}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ \text{К}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ \text{К}$	$H_T - H_{298}^\circ$
400	2610	800	15830	1400	36950
473 (α)	4885	900	19270	1500	40560
473 (β)	5100	1000	22740	1600	44180
500	5935	1100	26260	1700	47830
600	9140	1200	29800	1800	51490
700	12440	1300	33360		

* Экстраполировано.

Энтропия Ti_2O_3 . Данные Нейлора [78] по энтропии Ti_2O_3 при температурах 400—1800° К сведены в табл. 121.

Таблица 121
ЭНТРОПИЯ Ti_2O_3 [78], кал/моль·град

$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^\circ$
400	7,49	800	30,31	1400	49,96
473 (α)	12,70	900	34,36	1500	52,46
473 (β)	13,15	1000	38,02	1600	54,79
500	14,87	1100	41,38	1700	57,00
600	20,71	1200	44,46	1800	59,10
700	25,79	1300	47,30		

Из данных о теплоемкости твердой Ti_2O_3 , измеренной Шомейтом [85] в интервале 53—297° К, получено для энтропии Ti_2O_3 $S_{298}^\circ = 18,18 \pm 0,09$ кал/моль·град, как сумма энтропий $S_{52}^\circ = 0,50$ (экстраполяция) и $S_{298}^\circ - S_{52}^\circ = 18,33$ кал/моль \times град (измерено). Кубашевский и Эванс [65], ссылаясь на Шомейта [85], рекомендуют $S_{298}^\circ = 18,83 \pm 0,2$ кал/моль·град. Эту же величину энтропии Ti_2O_3 рекомендуют и Россини с сотрудниками [32].

Теплота образования Ti_2O_3 . По данным Назу [92] теплота образования Ti_2O_3 по реакции $2Ti + \frac{3}{2}O_2 = Ti_2O_3$ составляет $-388,070$ ккал/моль, по данным Хумфрея [88] $\Delta H_{298}^\circ = -363,0 \pm 0,3$ ккал/моль.

Рекомендуемые величины теплоты образования Ti_2O_3 : $\Delta H_{298}^\circ = -375,5 \pm 9,0$ ккал/моль (Кубашевский и Эванс) [65], $\Delta H_{298}^\circ = -363,0 \pm 0,3$ ккал/моль (Брюер [74]), $\Delta H_{298}^\circ = -367$ ккал/моль (Россини и др. [32]).

Энтропия образования Ti_2O_3 . Брюер [74] для Ti_2O_3 рекомендует $\Delta S_{298}^\circ = 67,8$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования Ti_2O_3 . Согласно Хумфрею [88] изобарный потенциал образования по реакции $2Ti(t) + \frac{3}{2}O_2 = Ti_2O_3$ составляет $\Delta Z^0 = -342,3$ ккал/моль при 0° С. Брюер [74] рекомендует $\Delta Z_{298}^\circ = -342,6$ ккал/моль, Россини с сотрудниками [32] $\Delta Z_{298}^\circ = -346$ ккал/моль.

Для изобарного потенциала образования твердой Ti_2O_3 в зависимости от абсолютной температуры Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют следующее уравнение:

$$\Delta Z_T^\circ = -377300 - 14,78T \lg T + 110,0T \text{ кал/моль.}$$

Точность его составляет ± 15 ккал/моль.

Оксид титана Ti_3O_5 ($M = 223,7$)

Кристаллическая структура Ti_3O_5 . Русаков и Жданов [94] нашли, что Ti_3O_5 обладает орторомбической структурой.

Температура превращения Ti_3O_5 . Согласно Нейлору [78], аллотропное превращение в Ti_3O_5 из α - в β -состояние осуществляется при 450° К. Эту температуру рекомендует и Россини с сотрудниками [32].

Теплоемкость Ti_3O_5 . Мольная теплоемкость твердой Ti_3O_5 при низких температурах приведена ниже [71]:

Температура, °К	10	25	50	100	150	200	298,16
Мольная теплоемкость, кал/моль·град	(0,02)*	(0,34)*	2,43	11,00	20,10	27,35	37,00

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют для Ti_3O_5 $C_p = 37,00$ кал/моль·град при 298° К.

По Нейлору [78], зависимость мольной теплоемкости Ti_3O_5 от абсолютной температуры выражается уравнениями: для Ti_3O_5 (α) (5%, 298—450° К)

$$C_p = 35,47 + 29,50 \cdot 10^{-3}T,$$

для Ti_3O_5 (β) (1%, 450—1400° К)

$$C_p = 41,60 + 8,0 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота превращения Ti_3O_5 . Нейлор [78] определил теплоту превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в Ti_3O_5 , оказавшуюся равной $2,24 \pm 0,2$ ккал/моль. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют эту же величину.

Энтропия превращения Ti_3O_5 . По Нейлору [78] энтропия превращения Ti_3O_5 из α - в β -состояние составляет $S_{\text{прев}} = 4,98$ кал/моль·град. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют 4,9 кал/моль·град.

Энтальпия Ti_3O_5 . Данные Нейлора [78] по энтальпии Ti_3O_5 в интервале от 400 до 1400° К, помещенные в табл. 122, охватываются следующими уравнениями: для Ti_3O_5 (α) (4%, 298—450° К)

$$H_T - H_{298}^\circ = 35,47T + 14,75 \cdot 10^{-3}T^2 - 11887;$$

для Ti_3O_5 (β) (1%, 450—1400° К)

$$H_T - H_{298}^\circ = 41,60T + 4,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 10230.$$

* Экстраполировано.

Таблица 122

ЭНТАЛЬПИЯ Ti_3O_5 [78], кал/моль

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$
400	4660	700	20880	1100	40370
450 (α)	7060	800	25550	1200	45510
450 (β)	9300	900	30290	1300	50660
500	11570	1000	35230	1400	55810
600	16220				

По Нейлору [78], энтропия Ti_3O_5 в температурном интервале 400—1400° K имеет значения, приведенные в табл. 123.

Таблица 123

ЭНТРОПИЯ Ti_3O_5 [78], кал/моль·град

$T, ^\circ K$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$T, ^\circ K$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$T, ^\circ K$	$S_T^0 - S_{298}^0$
400	13,43	700	44,50	1100	66,42
450 (α)	19,08	800	50,74	1200	70,89
450 (β)	24,06	900	56,31	1300	75,01
500	28,85	1000	61,52	1400	78,83
600	37,32				

Из данных о теплоемкости Ti_3O_5 , измеренной Шомейтом [85], Келли рассчитал для энтропии Ti_3O_5 значение $S_{298}^0 = 30,9 \pm 0,2$ кал/моль·град, составляющее сумму энтропий: $S_{52} = 0,97$ кал/моль·град (экстраполяция) и $S_{298}^0 - S_{52}^0 = 29,95$ кал/моль·град (измерено).

Кубашевский и Эванс [65], ссылаясь на Шомейта [85], рекомендуют $S_{298}^0 = 30,9 \pm 0,3$ кал/моль·град. В сводке Россини с сотрудниками [32] приводится $S_{298}^0 = 30,92$ кал/моль·град.

Теплота образования Ti_3O_5 . Хумфрей [88] определял теплоту образования Ti_3O_5 при 0° C и нашел ее равной $\Delta H^0 = -586,9$ ккал/моль. Брюер [74], ссылающийся на того же Хумфрея [88], для теплоты образования Ti_3O_5 рекомендует $\Delta H_{298}^0 = -587,0 \pm 0,5$ ккал/моль. В справочнике Россини с сотрудниками [32] приводится $\Delta H_{298}^0 = -584$ ккал/моль.

Энтропия образования Ti_3O_5 . Для энтропии образования Ti_3O_5 Брюер [74] рекомендует $\Delta S_{298}^0 = -63,5$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования Ti_3O_5 . Согласно Хумфрею [88] изобарный потенциал образования состав-

ляет $\Delta Z_{298}^0 = -553,1$ ккал/моль. Брюер [74] рекомендует $\Delta Z_{298}^0 = -553,0$ ккал/моль, Россини с сотрудниками [32] $\Delta Z_{298}^0 = -550$ ккал/моль.

Двуокись титана TiO_2 ($M = 79,9$)

Двуокись титана TiO_2 существует в форме рутила, анатаза и брукита.

Кристаллическая структура TiO_2 . Рутит имеет тетрагональную кристаллическую структуру с двумя молекулами в одной ячейке и периодами: $a = 4,58 \text{ \AA}$ и $c = 2,95 \text{ \AA}$ [3].

Из большого количества определений периодов кристаллической решетки рутила более новыми являются определения Логранда и Дельвилля [95]: $a = 4,584 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 2,953 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $c/a = 0,644$.

Как сообщают Грове и др. [82], рутит при нагревании до температуры плавления подвергается едва заметному структурному изменению.

Анатаз так же, как и рутит, обладает тетрагональной кристаллической структурой с периодами $a = 3,78 \text{ \AA}$ и $c = 9,49 \text{ \AA}$ (Викофф [96]).

Брукит как одна из форм двуокиси титана TiO_2 имеет орторомбическую кристаллическую структуру.

Плотность TiO_2 приведена в табл. 124.

Таблица 124

ПЛОТНОСТЬ TiO_2

Плотность g/cm^3	Состояние	Год	Автор	Литературный источник
4,21	Прокаленный рутит	1902	Гайсов	[97]
4,24	Искусственный рутит	1934	Рейнбольт, Висфельд	[98]
4,19—4,215	Искусственно приготовленная TiO_2	1941	Лучинский	[17]
4,1	Расплавленная TiO_2	1956	Литц	[99]
$3,904 \pm 0,002$	Синтетически приготовленный анатаз			
$4,150 \pm 0,002$	Синтетически приготовленный анатаз			

Молекулярный объем TiO_2 приведен в табл. 125.

Таблица 125
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ TiO_2

Молекулярный объем	Год	Автор	Литературный источник
18,85	1903	Стефанович	[100]
20,65*	1908	Соллас	[101]
18,80**	1955	Кубашевский, Гопкинс	[79]
19,30*			
19,8—20,5***			

* Анатаз. ** Рутил. *** Брукит.

Коэффициент теплового расширения TiO_2 . Максимальное значение коэффициента линейного теплового расширения α для TiO_2 составляет $14,4938 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ и минимальное — $8,1900 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ (Славинский [102]).

Температура превращения TiO_2 . Температура превращения TiO_2 была изучена Хоутфилом [103], который установил, что при нагревании смеси титаната калия с KCl в атмосфере газообразного HCl и воздуха при температуре 700—800° образуется двуокись титана в форме анатаза, при 800—1040° — в форме брукита и выше 1040° — рутила. Юнкер [104] указывает, что рутил переходит в брукит при температуре около 1300°.

Брюер [74] сообщает, что анатаз и брукит термодинамически нестабильны, но они могут быть стабилизированы примесями. Скорость превращения обеих форм в рутил медленная, но быстрого превращения можно достигнуть при температурах выше 700—1100° K, используя флюсы. Анатаз TiO_2 переходит из α - в β -состояние при температуре 642° [32].

Температура плавления TiO_2 . Температура плавления TiO_2 , по данным различных авторов, приведена в табл. 126.

Таблица 126
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ TiO_2

Температура плавления, °C	Двуокись титана	Год	Автор	Литературный источник
1640	Рутил	1913	Руфф с сотрудниками	[105]
1640	»	1913	Флетче	[106]
1857	Частично восстановленная	1925	Фридрих, Зиттиг	[107]
~1800	Искусственно приготовленная	1936	Юнкер	[104]
1825	—	1933	Бунтинг	[108]
1855±20	—	1937	Вартенберг и др.	[109]

Рекомендуемые значения температуры плавления рутила TiO_2 1860° [79] и 1850° [65].

Температура кипения TiO_2 . Температура кипения TiO_2 по данным Мотта [51] лежит около 3000°, Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют эту же температуру. Брюер [74] приводит для TiO_2 температуру $3200 \pm 300^\circ \text{K}$, при которой общее давление газообразных продуктов диспропорционирования TiO_2 равно 1 ат.

Температура диссоциации TiO_2 . Температура диссоциации TiO_2 изучена Борном [110]. Он указывает, что TiO_2 диссоциирует на кислород и титан при 2000° при давлении в 1 ат, при 3000° — при давлении в 10^{-3} ат.

Юнкер [104] указывает на диссоциацию TiO_2 при 2230° с образованием низших окислов.

Давление насыщенного пара TiO_2 . Согласно экспериментальным данным Грове и др. [82], давление насыщенного пара двуокиси титана в зависимости от абсолютной температуры при возгонке TiO_2 (тв) \rightarrow TiO_2 (г) подчиняется уравнению:

$$\lg P = -\frac{30361}{T} - 0,492 \cdot 10^{-3} T + 11,19.$$

Теплоемкость TiO_2 . Ниже представлена теплоемкость двух форм TiO_2 — рутила и анатаза при низких температурах [71]:

Температура, °K	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость рутила, кал/моль·град	(0,02)*	(0,22)*	1,45	4,43	7,57	10,05	13,16
Температура, °K	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость анатаза, кал/моль·град	(0,01)*	(0,18)*	1,17	4,59	7,62	10,00	13,22

Келли [62] приводит уравнения для теплоемкости двух форм TiO_2 :

для рутила (298—1800° K)

$$C_p = 17,97 + 0,28 \cdot 10^{-3} T - 4,35 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для анатаза (298—1300° K)

$$C_p = 17,83 + 0,50 \cdot 10^{-3} T - 4,23 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Эти уравнения выведены из данных Нейлора [78]. Кубашевский и Эванс [65], ссылающиеся на [78], для теплоемкости рекомендуют следующие два уравнения:

* Экстраполяция.

для рутила (298—1800° К)

$$C_p = 17,21 + 1,08 \cdot 10^{-3}T - 3,59 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для анатаза (298—1300° К)

$$C_p = 17,14 + 0,98 \cdot 10^{-3}T - 3,50 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Для температурной зависимости истинной молекулярной теплоемкости TiO_2 в интервале (298—1300° К) Келли [61] рекомендует:

$$C_p = 11,81 + 7,54 \cdot 10^{-3}T - 0,419 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Более поздней работой по экспериментальному определению молекулярной теплоемкости рутила и анатаза является работа Литца [99]. Его измерения теплоемкости приготовленного синтетически рутила в температурном интервале 304—1009° и приготовленного синтетически анатаза в интервале 307—728° дали значения C_p (в кал/моль·град), охватываемые уравнениями:

$$C_p = 13,43 + 10,24 \cdot 10^{-3}t - 6,27 \cdot 10^{-6}t^2,$$

для анатаза

$$C_p = 13,52 + 1,28 \cdot 10^{-3}t - 12,3 \cdot 10^{-6}t^2.$$

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют два значения C_p для TiO_2 : для рутила $C_{p298} = 13,16$, для анатаза $C_{p298} = 13,22$ кал/моль·град.

Теплота превращения TiO_2 . Теплоту превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в анатазе TiO_2 , равную $L_{\text{прев}} = 0,3$ ккал/моль при 642°, рекомендуют Россини с сотрудниками [32].

Энтродия превращения TiO_2 . Энтродия превращения анатаза, TiO_2 при 642° [32] равна $\Delta S_{\text{прев}} = 0,3$ кал/моль·град.

Теплота плавления TiO_2 . Бунтинг [108], изучая систему $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, определил для теплоты плавления TiO_2 значение, оказавшееся равным 11400 кал/моль.

Его нельзя назвать точным. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют $L_{\text{пл}} = 15,5 \pm 2,5$ ккал/моль.

Теплота возгонки TiO_2 . Грове и др. [82], изучавшие парообразование TiO_2 эффузионным методом Кнудсена, найдено для процесса возгонки: TiO_2 (тв) \rightarrow TiO_2 (г) значение $L_{\text{возг}} = 138,9$ ккал/моль при 0°С.

Используя масс-спектрометрический метод для определения теплоты возгонки TiO_2 , Берковиц и др. [84] нашли $L_{\text{возг}} = 146,0$ ккал/моль при 298° К.

Энтальпия TiO_2 . Данные Нейлора [78] по энтальпии рутила и анатаза приведены в табл. 127 и 128.

Таблица 127

ЭНТАЛЬПИЯ РУТИЛА TiO_2 [78], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$
400	1540	900	9900	1400	18820
500	3100	1000	11650	1500	20660
600	4735	1100	13420	1600	22540
700	6440	1200	15200	1700	24440
800	8160	1300	17000	1800	26340

Таблица 128

ЭНТАЛЬПИЯ АНАТАЗА TiO_2 [78], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$
400	1540	800	8170	1100	13530
500	3100	900	9930	1200	15350
600	4735	1000	11720	1300	17180
700	6440				

Данные табл. 127 и 128 охватываются уравнениями:

для рутила (TiO_2) (1%, 400—1800° К)

$$H_T - H_{298}^\circ = 17,97T + 0,14 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,35 \cdot 10^5 T^{-1} - 6829,$$

для анатаза (TiO_2) (1%, 400—1300° К)

$$H_T - H_{298}^\circ = 17,83T + 0,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,23 \cdot 10^5 T^{-1} - 6757.$$

Энтродия TiO_2 . Энтродия для обеих форм TiO_2 представлена в табл. 129 и 130.

Таблица 129

ЭНТРОПИЯ РУТИЛА TiO_2 [62], кал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$
400	4,43	900	17,86	1400	25,73
500	7,91	1000	19,70	1500	27,00
600	10,89	1100	21,39	1600	28,21
700	13,51	1200	22,94	1700	29,36
800	15,81	1300	24,38	1800	30,45

Таблица 130
ЭНТРОПИЯ АНАТАЗА TiO_2 , [62], кал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$
400	4,43	800	15,82	1100	21,51
500	7,91	900	17,89	1200	23,09
600	10,89	1000	19,78	1300	24,55
700	13,52				

Энтропия рутила TiO_2 , вычисленная из данных по теплоемкости TiO_2 , измеренной Макдональдом и Сельтцем [111], составляет $S_{298}^\circ = 12,4 \pm 0,2$ кал/моль·град. Шомейтом [112], определившим теплоемкость TiO_2 , найдено для энтропии рутила $S_{298}^\circ = 12,01 \pm 0,07$ кал/моль·град, составляющая сумму энтропий $S_{52}^\circ = 0,60$ (экстраполяция) и $S_{298}^\circ - S_{52}^\circ = 11,41$ (измерено), и для энтропии анатаза $S_{298}^\circ = 11,93$ кал/моль·град, составляющей сумму энтропий $S_{52}^\circ = 0,50$ (экстраполяция) и $S_{298}^\circ - S_{52}^\circ = 11,43$ (измерено).

Кубашевский и Эванс [65], ссылаясь на Шомейта [85], рекомендуют для рутила $S_{298}^\circ = 12,0 \pm 0,05$ и для анатаза $S_{298}^\circ = 11,93 \pm 0,1$ кал/моль·град. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют для рутила и анатаза такие же значения S_{298}° . В сводке Келли [113] для анатаза приводится $S_{298}^\circ = 11,9$ кал/моль·град.

Теплота образования TiO_2 приводится в табл. 131.

Таблица 131
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ TiO_2 , ккал/моль

Теплота образования $-\Delta H_{298}^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
215,6	Нагревание титана с перекисью натрия	1908	Микстер	[114]
218,4	Окисление тонкоизмельченного порошка титана кислородом	1909	Микстер	[115]
217,4	—	1928	Беркенгейм	[116]
$218,7 \pm 0,3$	Сжигание титана с парафиновым маслом	1931	Рот, Беккер	[117]
$220,7 \pm 0,1$	—	1931	Зивертс, Готта	[118]
$225,3 \pm 0,3$	Сжигание порошкообразного титана в токе кислорода при 1250°	1934	Нейман и др.	[119]
$218,7 \pm 0,3$	Сжигание титана в кислороде при 610°	1945	Липкес	[120]
225,5 (273°K)	—	1951	Хумфрей	[88]

Быховский, Россини [120a] и Кубашевский [89] рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -219,0 \pm 1,5$ ккал/моль для рутила TiO_2 , Брюер [74] — $\Delta H_{298}^\circ = -225,6$ ккал/моль.

Энтропия образования TiO_2 . Энтропия образования TiO_2 по Брюеру [74] равна $\Delta S_{298}^\circ = -44,2$ кал/моль·град. Приводимая Кубашевским и Гопкинсом [79] величина энтропии при окислении титана в его двуокись в кислороде под давлением 76—100 мм рт. ст. при $400\text{--}600^\circ$ составляет $\Delta S_{298}^\circ = -22,8$ кал/моль·град. Как отмечают Кубашевский и Гопкинс, эта величина неточна. По данным Келли [113] энтропия образования TiO_2 равна $\Delta S_{298}^\circ = -43,7$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования TiO_2 . По данным Хумфрея [88] изобарный потенциал образования TiO_2 равен $\Delta Z = -212,3$ ккал/моль при 0°C . Брюер [74] приводит для TiO_2 величину $\Delta Z_{298}^\circ = -212,4$ ккал/моль. Кубашевский [89] для изобарного потенциала образования TiO_2 в зависимости от абсолютной температуры рекомендует уравнение:

$$\Delta Z_T^\circ = -219400 - 3,46 T \lg T + 54,15 T,$$

пригодное в интервале $298\text{--}2000^\circ\text{K}$. Точность данного уравнения составляет 6 ккал. Келли [113] для изобарного потенциала образования TiO_2 приводит значение $\Delta Z_{298}^\circ = -205670$ ккал/моль.

§ 16. СУЛЬФИДЫ ТИТАНА

Описаны следующие сульфиды титана: Ti_3S_5 , Ti_2S_3 , Ti_3S_4 , Ti_4S_5 , TiS_3 и TiS_2 [121, 122, 123]. В работе Бильтца и др. [122] есть указание на существование сульфидов титана с дробной стехиометрией: $\text{TiS}_{1,59}$, $\text{TiS}_{1,5}$ и $\text{TiS}_{1,28}$. В этом справочнике дается термодинамика лишь двух сульфидов титана: TiS_2 и TiS_3 .

Двухсернистый титан TiS_2 ($M = 112,132$)

Кристаллическая структура TiS_2 . Джиннин и Бенард [124] нашли, что TiS_2 представляет собой кристаллы, имеющие гексагональную структуру. По Лавесу [125] твердый TiS_2 обладает кристаллической структурой типа CdJ_2 с периодами элементарной ячейки: $a = 3,40 \text{ \AA}$ и $c = 5,69 \text{ \AA}$.

Плотность и молекулярный объем TiS_2 . Бильтц и др. [122] определили значение плотности для TiO_2 , которое оказалось равным $3,22 \text{ г/см}^3$ при температуре 20° . Лучинский [17] приводит это же число, но для 25° .

Молекулярный объем TiS_2 равен $32,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ по данным Офтедаля [126] и $34,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ по данным Бильтца и др. [122].

Температура превращения TiS_2 . Температура превращения $\alpha\text{-TiS}_2$ в $\beta\text{-TiS}_2$ равна 420°K (Тодд и Кулин [127]).

Теплоемкость TiS_2 . Теплоемкость сульфида титана TiS_2 при низких температурах определяли Тодд и Кулин [127]. Результаты их исследования представлены в табл. 132.

Таблица 132
ТЕПЛОЕМКОСТЬ TiS_2 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [127]

$T, ^\circ\text{K}$	C_P кал/град·моль	$T, ^\circ\text{K}$	C_P кал/град·моль	$T, ^\circ\text{K}$	C_P кал/град·моль
53,91	3,242	114,88	9,347	216,23	14,61
57,79	3,630	124,56	10,13	226,30	14,83
62,01	4,067	136,11	10,97	236,24	15,07
66,11	4,493	146,24	11,60	245,81	15,28
70,64	4,988	156,04	12,18	256,28	15,48
75,53	5,522	166,00	12,72	266,28	15,68
79,83	5,973	176,01	13,19	276,43	15,84
83,94	6,402	186,03	13,62	288,07	16,06
94,97	7,516	196,17	13,97	296,66	16,23
104,46	8,470	206,21	14,32	298,16	(16,23)

Энтальпия TiS_2 . По данным Тодда и Кулина [127], молярная энтальпия TiS_2 при температурах выше 298°K имеет следующие значения (табл. 133).

Таблица 133
ЭНТАЛЬПИЯ TiS_2 [127], ккал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$
350	0,860	500	3,540	900	11,000
400	1,180	600	5,350	1000	12,970
420	2,180 (α)	700	7,210	1100	15,020
420	2,180 (β)	800	9,090		

Данные Тодда и Кулина [127] охватываются следующими уравнениями:
для TiS_2 (α) (1% , $298\text{—}420^\circ\text{K}$)

$$H_T - H_{298}^\circ = 8,08T + 13,67 \cdot 10^{-3}T^2 - 3624,$$

для TiS_2 (β) ($0,3\%$, $420\text{—}1100^\circ\text{K}$)

$$H_T - H_{298}^\circ = 14,99T + 2,57 \cdot 10^{-3}T^2 - 4569.$$

Энтропия TiS_2 . Из данных Тодда [128] о теплоемкости твердого TiS_2 в интервале $53\text{—}298^\circ\text{K}$ Келли [113] рассчитал энтропию TiS_2 $S_{51}^\circ = 1,38$ (экстраполяция), $S_{298}^\circ - S_{51}^\circ = 17,35$ (измерено) $S_{298}^\circ = 18,73$ кал/моль·град.

Тодд и Кулин [127] определили энтропию TiS_2 при температурах $298\text{—}1100^\circ\text{K}$, она приведена в табл. 134.

Таблица 134
ЭНТРОПИЯ TiS_2 [127], кал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T - S_{298}^\circ$
350	2,65	500	9,05	900	19,98
400	5,16	600	12,35	1000	22,05
420	6,09 (α)	700	15,22	1100	24,00
420	6,09 (β)	800	17,73		

Теплота образования TiS_2 . Теплота образования TiS_2 , рекомендуемая Кубашевским и Эвансом [65], составляет $80,0 \pm 20,0$ ккал/моль.

Трехсернистый титан TiS_3 ($M = 144,098$)

Кристаллическая структура TiS_3 . Кристаллографический анализ TiS_3 , проведенный Джиннином и Бенардом [124], указывает на моноклинную структуру TiS_3 с параметрами элементарной ячейки: $a = 4,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $\beta = 97^\circ 10'$. При этом на одну ячейку приходится две молекулы.

Плотность и молекулярный объем TiS_3 . Плотность TiS_3 , согласно Бильтцу и др. [122], равна $3,22 \text{ г/см}^3$.

Молекулярный объем TiS_3 , приводимый Офтелем [126], равен $33,8 \text{ см}^3/\text{моль}$, а согласно Бильтцу и др. [122] — $44,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Давление диссоциации TiS_3 . Давление диссоциации TiS_3 определил Бильтц [122]. Получаемые им данные приведены в табл. 135, где \bar{P} — полное давление паров серы; P_2 ,

Таблица 135
ПОЛНОЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ
ПАРОВ СЕРЫ [122], мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	\bar{P}	P_2	P_3	P_4
500	91	3,85	43	9,5
525	228	83	112,5	27,5
528	349	122	181	46
551	529	173	280	76

P_6 и P_8 — парциальные давления, соответствующие молекулам S_2 , S_6 и S_8 в газовой фазе.

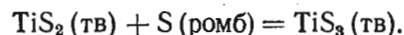
Теплота диссоциации TiS_3 . Бильтц с сотрудниками [122] определил теплоту диссоциации TiS_3 при 525°:

$$\text{для } 2TiS_3(\text{тв}) = 2TiS_2(\text{тв}) + S_2(\text{г}) \quad \Delta H = -38 \text{ кал};$$

$$\text{для } 6TiS_3(\text{тв}) = 6TiS_2(\text{тв}) + S_6(\text{г}) \quad \Delta H = -47 \text{ кал};$$

$$\text{для } 8TiS_3(\text{тв}) = 8TiS_2(\text{тв}) + S_8(\text{г}) \quad \Delta H = -52 \text{ кал}.$$

Теплота образования TiS_2 . Теплота образования TiS_3 из TiS_2 и ромбической серы была определена Бильтцем [122]:



Она оказалась равной $\Delta H = +4$ ккал.

§ 17. ГАЛОГЕНИДЫ ТИТАНА

Фториды титана

Известны три соединения титана с фтором: TiF_2 , TiF_3 и TiF_4 . Ниже дается термодинамика лишь последних двух соединений, так как для первого соединения TiF_2 , к сожалению, почти нет термодинамических данных. Россини с сотрудниками [32] для TiF_2 рекомендуют только теплоту образования, равную $\Delta H_{298}^0 = -198$ ккал/моль.

Трехфтористый титан TiF_3 ($M = 104,9$)

Кристаллическая структура TiF_3 . Кристаллы TiF_3 имеют ромбическую структуру с периодом $a = 5,52 \text{ \AA}$ и $\alpha = 58,88^\circ$ и содержат две молекулы в одной ячейке [129].

Плотность TiF_3 . Плотность TiF_3 , найденная Эрлихом и Питцке [129] пикнометрическим и рентгеновскими методами, соответственно равна 2,98 и 3,00 г/см³.

Теплота образования TiF_3 . Для теплоты образования TiF_3 Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -315$ ккал/моль.

Четырехфтористый титан TiF_4 ($M = 123,9$)

Плотность и молекулярный объем TiF_4 . По данным Руффа и Плато [130], плотность TiF_4 равна 2,833 при 11° и 2,798 г/см³ при 20,5°. В монографии Лучинского [17] приводится плотность TiF_4 , равная 2,8362 при 10° и 2,7995 г/см³ при 20°.

Молекулярный объем TiF_4 , по данным Руффа и Плато [130], равен 45,8 см³/моль.

Давление насыщенного пара TiF_4 . Холл с сотрудниками [131] изучали давление пара твердого TiF_4 . Из данных по давлению пара TiF_4 ими было выведено уравнение:

$$\lg P(\text{ат}) = -\frac{5331,51}{T} - 2,567 \lg T + 16,631.$$

Температура кипения TiF_4 . По данным Руффа и Плато [130] температура кипения TiF_4 равна 284°. Эту же температуру рекомендует Россини с сотрудниками [32]. Согласно Холлу и др. [131], она равна 556,3° К при $P = 1$ ат.

Теплота испарения TiF_4 . Для теплоты испарения TiF_4 Холл с сотрудниками [131] нашли $L_{\text{исп}} = 22,87 \pm \pm 0,28$ ккал/моль при 298° К и $L_{\text{исп}} = 21,55 \pm 0,28$ ккал/моль при 556,3° К.

Энтальпия испарения TiF_4 . Энтальпию испарения TiF_4 рассчитали Холл с сотрудниками [131], она оказалась равной $\Delta S_{\text{исп}298}^0 = 41,92 \pm 0,40$ э. е. при 298° К и $= 38,74 \pm 0,40$ э. е. при 556,3° К.

Энтальпия TiF_4 . Абсолютная энтальпия твердого и газообразного TiF_4 по данным Холла с сотрудниками [131] соответственно равна $S_{298}^0 = 31,3 \pm 0,40$ э. е. и $S_{298}^0 = 73,2$ э. е.

Теплота образования TiF_4 . Теплота образования твердого TiF_4 , рекомендуемая Россини и др. [32], составляет $\Delta H_{298}^0 = -370$ ккал/моль.

ХЛОРИДЫ ТИТАНА

Известны четыре хлорида титана $TiCl$, $TiCl_2$, $TiCl_3$ и $TiCl_4$. Теплота образования газообразного $TiCl$ составляет $\Delta H_{298}^0 = +122$ ккал/моль [32].

Двуххлористый титан $TiCl_2$ ($M = 118,814$)

Кристаллическая структура $TiCl_2$. Твердый $TiCl_2$ обладает кристаллической структурой типа CdJ_2 с периодами элементарной ячейки: $a = 3,56 \text{ \AA}$ и $b = 5,88 \text{ \AA}$ [6].

Температура кипения $TiCl_2$. Кубашевский и Эванс [65] для температуры кипения $TiCl_2$ рекомендуют 1000°.

Давление возгонки и диспропорционирования $TiCl_2$. Фунаки и Учумура [132] для давления пара $TiCl_2$ при его возгонке вывели уравнение:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{8500}{T} + 9,30.$$

При температуре выше 950° К Скиннером и Руервейном [133] было изучено диспропорционирование TiCl_2 согласно уравнениям:



Значения парциального давления TiCl_3 , TiCl_2 и TiCl_4 и общего давления диспропорционирования TiCl_2 при температурах опыта сведены в табл. 136.

Таблица 136
ВЫЧИСЛЕННОЕ ДАВЛЕНИЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ TiCl_2
[133], мм рт. ст.

Температура °К	Общее давление $P_{\text{набл}}$	P_{TiCl_3}	P_{TiCl_2}	P_{TiCl_4}	Общее давление P
977	16,3	6	8	1	15
1009	36,3	11	18	1	30
1041	66,7	23	36	3	62
1071	126,2	41	66	5	112

Теплоемкость TiCl_2 . Клифтоном и Мэдвудом [134] для хлоридов титана были получены уравнения, выражающие зависимость молекулярных теплоемкостей хлоридов титана от температуры. Уравнение теплоемкости твердого TiCl_2 имеет следующий вид:

$$C_p = 17,0 + 2,76 \cdot 10^{-3}T - 0,70 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал возгонки и диспропорционирования TiCl_2 . Возгонка и диспропорционирование твердого TiCl_2 были исследованы Фарбером и Дарнэллом [135] эффузионным методом в температурном интервале 800—900°. При средней температуре 850° для процесса возгонки TiCl_2 (тв) \rightarrow TiCl_2 (г) было получено: $L_{\text{возг}} = 46,8$ ккал/моль и $\Delta S_{\text{возг}} = 30,7$ кал/моль·град. Для случая диспропорционирования TiCl_2 по уравнению



при 850° было найдено: $L_{\text{дисп}} = 49,5$ ккал/моль и $\Delta S_{\text{дисп}} = 32,2$ кал/моль·град. Диспропорционирование TiCl_2 может протекать по иному пути: $3\text{TiCl}_2 (\text{тв}) = 2\text{TiCl}_3 (\text{г}) + \text{Ti} (\text{тв})$ при той же температуре. Тогда теплота и энтропия диспропорционирования TiCl_2 соответственно равны $L_{\text{дисп}} = 87,2$ ккал/моль и $\Delta S_{\text{дисп}} = 30,7$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал диспропорционирования TiCl_2 согласно Фунаки и Учимура [132] равен:

$$\Delta Z_T^\circ = 39,0 \cdot 10^3 - 29,5T \text{ кал.}$$

Энтальпия TiCl_2 . Энтальпия твердого и газообразного TiCl_2 приведена в табл. 137 (по Скиннеру и Руервейну [133]):

Таблица 137
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО
 TiCl_2 [133], кал/моль

T, °К	$H_T - H_0^\circ$	
	TiCl_2 (тв)	TiCl_2 (г)
298	3800	3000
500	7500	5600
1000	17000	12700
1500	—	20400

Таблица 138
ФУНКЦИЯ Φ'
ДЛЯ TiCl_2 [8], кал/моль·град

T, °К	Φ'	
	TiCl_2 (тв)	TiCl_2 (г)
298	12,7	58,5
500	19,7	64,1
1000	30,7	72,4
1500	—	77,6
2000	—	81,3

Энтропия TiCl_2 . Энтропия TiCl_2 составляет: $S_{298}^\circ = 24,7$ кал/моль·град для TiCl_2 (тв) и $S_{298}^\circ = 65,9$ э. е. для TiCl_2 (г) (данные Альтмана и др. [137]). По данным Хартмана и Ринка [138] энтропия твердого TiCl_2 равна $S_{298}^\circ = 26,2 \pm 2,1$ кал/град·моль. Энтропия твердого TiCl_2 равна $S_{298}^\circ = 29,0 \pm 4,0$ кал/моль·град [65].

Приведенный потенциал TiCl_2 . Функции $\Phi' = -\frac{Z_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ для твердого и газообразного TiCl_2 представлены в табл. 138 [133].

Теплота образования TiCl_2 . Теплота образования твердого и газообразного TiCl_2 приведена в табл. 139.

Таблица 139
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО TiCl_2

$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
Твердый TiCl_2			
123,3 \pm 0,7	1956	Клифтон и Мэдвуд	[134]
123,7 \pm 1,0	1955	Скиннер и Руервейн	[133]
118,7*			

Продолжение табл. 139

$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
118,3	1955	Скиннер и Руервейн	[133]
120,1	1956	Крайв с сотр.	[136]
120,6	1956	Альтман с сотр.	[137]
$121,0 \pm 1,1$	1957	Хартманн и Ринк	[138]
Газообразный $TiCl_2$			
69,1*	1955	Скиннер и Руервейн	[133]
69,5 }	1956	Альтман с сотр.	[137]
69,4 }			

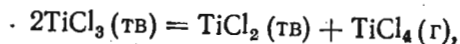
* При 0°.

Россини и др. [32] рекомендуют для $TiCl_2(тв)$ $\Delta H_{298}^{\circ} = -114$ ккал/моль.

Треххлористый титан $TiCl_3$ ($M = 154,271$)

Кристаллическая структура $TiCl_3$. $TiCl_3$ обладает кристаллической структурой типа AsJ_3 с постоянными решетками: $a = 6,82 \text{ \AA}$ и $\alpha = 53^{\circ}20$ [65].

Давление пара при возгонке и диспропорционировании $TiCl_3$. Давление пара при возгонке $TiCl_3$ по уравнению



согласно Клифтону и Мэдвуду [134], подчиняется следующим эмпирическим закономерностям: в интервале 628—823°K

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{8296}{T} + 10,401,$$

в интервале 593—821°K

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{6987}{T} + 8,407.$$

Данные, охваченные приведенными уравнениями, были получены Клифтоном и Мэдвудом [134], использовавшими эффузионный метод.

Скиннер и Руервейн [133] изучали диспропорционирование $TiCl_3$ по реакции $2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$ при высоких температурах. Значения общего и парциальных давлений участников реакции диспропорционирования $TiCl_3$ в зависимости от температуры представлены в табл. 140.

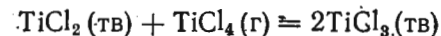
Таблица 140

ОБЩЕЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ
УЧАСТНИКОВ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ $TiCl_3$, [133], мм рт. ст.

T , °K	Общее давление P	P_{TiCl_2}	P_{TiCl_3}	P_{TiCl_4}
802	16,1	4,0	0,0	12,1
849	54,1	15,2	0,2	38,7
863	75,5	21,9	0,4	53,2
900	182,0	58,0	1,0	123,0
928	339,0	105,0	2,0	232,0

Реакция диспропорционирования $2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$ была изучена также Фарбером и Дарнэллом [139] в пределах 600—740°K. Величина парциального давления $TiCl_4$ при этом колеблется от 0,005 при 636°K до 0,200 мм рт. ст. при 732°K; величина парциального давления $TiCl_3$ варьируется от 0,0002 до 0,0100 мм рт. ст. в том же интервале температур.

Фунаки и Учумура [132], изучавшие реакцию



ниже 450°, нашли, что давление диспропорционирования $TiCl_3(тв)$ подчиняется следующему уравнению:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{7000}{T} + 10,5.$$

Теплоемкость $TiCl_3$. По данным Клифтона и Мэдвуда [134], зависимость мольной теплоемкости от абсолютной температуры выражается уравнениями: для твердого $TiCl_3$

$$C_p = 23,0 + 4,0 \cdot 10^{-3}T - 1,7 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

и для газообразного $TiCl_3$

$$C_p = 19,1 + 0,18 \cdot 10^{-3}T - 1,7 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Изменение теплоемкости при возгонке $TiCl_3$. Согласно Клифтону и Мэдвуду [134] изменение теплоемкости при

возгонке TiCl_3 (в интервале 298—688° K) подчиняется уравнению:

$$\Delta C_p = -3,9 - 3,8 \cdot 10^{-3} T.$$

Вычисленная Фарбером и Дарнэллом [139] величина ΔC_p при возгонке TiCl_3 приближенно равна -9 ккал/моль·град.

Теплота возгонки TiCl_3 . Клифтон и Мэдвуд [134], исследовавшие давление возгонки, рассчитали теплоту возгонки TiCl_3 , которая оказалась равной $L_{\text{возг}} = 42,0 \pm 0,5$ ккал/моль. Этими же авторами [134] было выведено уравнение зависимости теплоты возгонки TiCl_3 от температуры (298—688° K):

$$L_{\text{возг}} = 43300 - 3,9T - 1,9 \cdot 10^{-3} T^2.$$

По опытным данным Фарбера и Дарнэлла [139], теплота возгонки TiCl_3 равна $L_{\text{возг}} = 42$ ккал/моль при 298° K и $L_{\text{возг}} = 39$ ккал/моль при 688° K.

Энтропия возгонки TiCl_3 . По данным Клифтона и Мэдвуда [134] энтропия возгонки TiCl_3 составляет $\Delta S_{\text{возг}}^0 = 41,6$ ккал/моль·град при 298° K. Для энтропии возгонки TiCl_3 Фарбер и Дарнэлл [139] приводят два значения при двух разных температурах: $\Delta S_{\text{возг}}^0 = 37$ э. е. при 298° K и $\Delta S_{\text{возг}}^0 = 31$ э. е. при 688° K.

Изобарный потенциал возгонки TiCl_3 . Согласно Клифтону и Мэдвуду [134] изобарный потенциал возгонки TiCl_3 при 298° K равен $L_{\text{возг}} = 29,6 \pm 1,0$ ккал/моль, а зависимость изобарного потенциала возгонки TiCl_3 от температуры (в интервале 298—688° K) выражается уравнением:

$$\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 43300 + 3,9T \ln T + 1,9 \cdot 10^{-3} T^2 - 68,71T.$$

По Фарберу и Дарнэллу [139] изобарный потенциал возгонки TiCl_3 составляет $\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 17,6$ ккал/моль. Эти же исследователи [139] для изобарного потенциала возгонки TiCl_3 (в интервале 298—688° K) вывели уравнение

$$\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 43000 - 9(T - 298) - \left(37 - 9 \ln \frac{T}{298}\right).$$

Изменение теплоемкости при диспропорционировании TiCl_3 . Для реакции диспропорционирования TiCl_3 по уравнению



Клифтон и Мэдвуд [134] вывели (для температур 593—821° K) уравнение

$$\Delta C_p = -3,55 - 5,00 \cdot 10^{-3} T + 0,34 \cdot 10^{-5} T^2.$$

По Фарберу и Дарнэллу [139], $\Delta C_p = 8,1$ ккал/моль·град.

Теплота диспропорционирования TiCl_3 . Равновесное диспропорционирование TiCl_3 по реакции



было изучено Хартманом и Ринком [138] в пределах от 540 до 700° методом охлаждения. Было найдено, что парциальное давление TiCl_4 сильно увеличивается с ростом температуры. Следовательно, диспропорционирование эндотермическое. В указанном температурном интервале среднее значение теплоты диспропорционирования оказалось равным $\Delta H^0 = 35,5 \pm \pm 0,5$ ккал/моль.

Фарбер и Дарнэлл [139] изучали диспропорционирование TiCl_3 согласно реакции $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$ в интервале от 600 до 740° K и нашли, что теплота диспропорционирования равна $L_{\text{дисп}} = 38$ ккал/моль при 298° K и $L_{\text{дисп}} = 35$ ккал/моль при 675° K.

Клифтон и Мэдвуд [134] изучали реакцию диспропорционирования: $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2(\text{тв}) + \text{TiCl}_4$ в температурном интервале 593—821° K. Для теплоты диспропорционирования ими было выведено уравнение:

$$L_{\text{дисп}} = 40000 - 3,55T - 2,5 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,34 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Энтропия диспропорционирования TiCl_3 . Хартман и Ринк [138] для реакции диспропорционирования $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$ определили энтропию диспропорционирования при 540—700°, оказавшуюся равной в среднем $\Delta S^0 = 36,2 \pm \pm 0,6$ ккал/град·моль. По данным Фарбера и Дарнэлла [139] энтропия диспропорционирования TiCl_3 равна $\Delta S_{\text{дисп}} = 38$ э. е. при 298° K и $\Delta S_{\text{дисп}} = 32$ э. е. при 675° K.

Изобарный потенциал диспропорционирования TiCl_3 . Согласно Фунаки и Учумура [132] изобарный потенциал диспропорционирования TiCl_3 по реакции $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$ равен $\Delta Z_{\text{дисп}}^0 = 31990 - 33,22 T$ ккал/2 моля TiCl_3 . Фарбером и Дарнэллом [139] было выведено уравнение для температур 600—740° K:

$$\Delta Z_{\text{дисп}}^0 = 38000 - 8,1(T - 298) - T \left(38 - 8,1 \ln \frac{T}{298}\right).$$

Из этого уравнения рассчитали $\Delta Z_{\text{дисп}}^0 = 13,5$ ккал/моль при 675° K.

Данные Клифтона и Мэдвуда [134] по изобарному потенциалу диспропорционирования TiCl_3 по $2\text{TiCl}_3(\text{тв}) = \text{TiCl}_2(\text{тв}) + \text{TiCl}_4(\text{г})$ при 593—821° K могут быть записаны в виде равен-

ства:

$$\Delta Z_{\text{дис}}^{\circ} = 40\,000 + 3,55T \ln T + 2,5 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,17 \cdot 10^5 T^{-1} - 67,75T.$$

Энтальпия TiCl_3 . Энтальпия твердого и газообразного TiCl_3 представлена в табл. 141 [133].

Таблица 141
ЭНТАЛЬПИЯ TiCl_3 , [133]

T, °K	$H_T - H_0^{\circ}$, ккал/моль	
	TiCl_3 (тв)	TiCl_3 (г)
298	4500	4200
500	9200	8000
1000	21800	17700
1500	—	27600

Таблица 142
ФУНКЦИЯ Φ' ДЛЯ TiCl_3 , [133]

T, °K	Φ' , ккал/моль·град	
	TiCl_3 (тв)	TiCl_3 (г)
298	19,4	63,7
500	28,2	71,4
1000	42,2	82,9
1500	—	90,1

Энтропия TiCl_3 . По данным Альтмана и др. [137] энтропия твердого и газообразного TiCl_3 соответственно равна $S_{298}^{\circ} = 34,4$ ккал/моль·град и $S_{298}^{\circ} = 74,9$ ккал/моль·град. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют для твердого TiCl_3 $S_{298}^{\circ} = 39,0 \pm 4,0$ ккал/моль·град.

Приведенный потенциал TiCl_3 . Согласно Скиннеру и Руервейну [133] функция Φ' для твердого и газообразного TiCl_3 имеет следующие значения в пределах от 298 до 1500° K (табл. 142).

Теплота образования TiCl_3 . Значения теплот образования твердого, жидкого и газообразного TiCl_3 сведены в табл. 143.

Таблица 143
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ TiCl_3

Теплота образования $-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый TiCl_3</i>			
161,1	1954	Шафер и др.	[140]
161,6			
172,2 ± 0,7	1956	Клифтон и Мэдвуд	[134]

Продолжение табл. 143

Теплота образования $-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
170,0 ± 0,8 170,1* 169,1 170,7	1955 1956 1956	Скиннер и Руервейн Крайв и др. Альтман и др.	[133] [136] [137]
<i>Жидкий TiCl_3</i>			
191,0 ± 3,0	1956	Клифтон и Мэдвуд	[134]
<i>Газообразный TiCl_3</i>			
127,7* 128,0 130,2 ± 1,4 128,7	1955 1956 1956	Скиннер и Руервейн Клифтон и Мэдвуд Альтман и др.	[133] [134] [137]

* При 0°K.

Четыреххлористый титан TiCl_4 ($M = 189,728$)

Кристаллическая структура TiCl_4 . Молекула TiCl_4 образует правильный тетраэдр, в центре которого находится атом Ti, а в вершинах — атомы Cl. Расстояние между атомами Cl 3,61 Å. TiCl_4 — мономолекулярен.

Плотность и молекулярный объем TiCl_4 . Плотность TiCl_4 , по данным Штифельхагена [141], составляет 1,761 г/см³ при 18°. Ниже приведены значения плотности TiCl_4 в интервале от -10 до 100° [17].

Температура, °C	-10	0	+10	20	40	100
Плотность, г/см ³	1,7784	1,7609	1,7446	1,7277	1,6937	1,5891

Зависимость плотности TiCl_4 от температуры выражается уравнениями:

$$d_t = 1,767 - 0,00162t \quad [142],$$

$$d_t = 1,7606 - 0,00169t - 7,3 \cdot 10^{-7} t^2 - 2,0 \cdot 10^{-9} t^3 \quad [17].$$

По Гильдебранду и Картеру [143] молекулярный объем TiCl_4 равен $110,5 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Температура плавления TiCl_4 . Температура плавления TiCl_4 приведена в табл. 144.

Таблица 144

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ TiCl_4

Температура плавления, °C	Год	Автор	Литературный источник
-23	1904	Эмих	[144]
-30	1922	Латимер	[145]
-23	1923	Бильц, Мейнеке	[146]

Температуру плавления TiCl_4 , равную -23° , рекомендуют Келли [147], Лучинский [17], Кубашевский, Эванс [65] и Россини с сотрудниками [32].

Температура кипения TiCl_4 . Температура кипения TiCl_4 приведена в табл. 145.

Таблица 145

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ TiCl_4

Температура кипения, °C	P, мм рт. ст.	Год	Автор	Литературный источник
136	—	1904	Штелер	[148]
134,8	735	1904	Эмих	[144]
136	—	1907	Эллис	[149]
136	—	1907	Вигуру, Арриван	[150]
136,5	—	1910	Хюнтер	[151]
136,5	761	1923	Бильц, Мейнеке	[146]
136	750	1923	Бонд, Бич	[152]
136	753	1929	Гарнер, Саджен	[142]
136,5	760	1954	Шафер, Цепперник	[153]
135,5	739,6			

В монографии Лучинского [17] приводится температура кипения TiCl_4 , равная $135,8^\circ$ при 760 мм рт. ст. Эту же температуру кипения TiCl_4 рекомендуют Россини с сотрудниками [32]; Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют 136° .

Давление насыщенного пара TiCl_4 . Давление пара жидкого тетрахлорида титана было измерено Арии [154, 155]. Его данные по давлению пара TiCl_4 (ж) приведены в табл. 146 и 147.

Таблица 146

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО TiCl_4
[154, 155], мм рт. ст.

t, °C	P	t, °C	P	t, °C	P
20	10,5	60	62,15	100	264,5
30	16,7	70	92,95	110	367,75
40	26,5	80	134	120	493,8
50	41,15	90	190	135	740,75

Таблица 147

ДАВЛЕНИЕ ПАРА TiCl_4 [154, 155]

T, °C	Давление пара, ат	T, °C	Давление пара, ат	T, °C	Давление пара, ат
< 255,5 (тв)	0,001	337	0,1	383,5	0,5
255,5 (ж)	0,001	361,5	0,25	409	1,0
290	0,01				

Температурная зависимость давления пара TiCl_4 при 20 — 135° [154, 155] выражается формулой:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,64433 - \frac{1947,6}{T}$$

По Келли [156] давление пара TiCl_4 в интервале от 293 до 408°K подчиняется уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{2850}{T} - 5,90 \lg T + 25,00.$$

Шафер и Цепперник [153] определяли давление насыщенного пара TiCl_4 в интервале между 40 и 48° статическим методом, с использованием изотенископа. Было найдено, что кривая давления пара ($\pm 0,0007$; $40-48^\circ$) подчиняется уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,0015 - \frac{2,0775 \cdot 10^3}{T}$$

Определенные Шафером и Цепперником [153] значения давления пара TiCl_4 более точны, чем значения давления пара TiCl_4 , определенные Арии.

Стэлл [157] рекомендует пользоваться при расчетах следующими значениями давления пара TiCl_4 :

Температура, °C	—13,9	+9,4	21,3	34,2	48,4	58,0	71,0	90,5	112,7	136,0
Давление пара мм.рт.ст	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Авторы справочного руководства рекомендуют данные Стелла [157] как наиболее надежные использовать в термодинамических расчетах.

Теплоемкость TiCl_4 . Молярная теплоемкость TiCl_4 по данным Латимера [145] приведена в табл. 148.

Таблица 148
МОЛЯНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ TiCl_4 [145], кал/моль · град

$T, ^\circ\text{K}$	C_P	$T, ^\circ\text{K}$	C_P	$T, ^\circ\text{K}$	C_P
86,7	4,26	194,6	6,19	251,6 (ж)	7,26*
92,8	4,40	231,8	6,31	294,3	7,32*
99,3	4,54	247,7 (тв)	6,21		

* Эти цифры относятся к жидкому TiCl_4 , остальные — к твердому.

Молярная теплоемкость твердого и жидкого TiCl_4 при низких температурах по Келли [71] дана ниже:

Температура, °K	100	150	200	298,16
Теплоемкость, кал/моль · град	22,77*	27,14*	30,12*	37,53**

В табл. 149 приводятся теплоемкости жидкого и газообразного TiCl_4 для температур выше комнатной.

Таблица 149
МОЛЯНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ TiCl_4

Теплоемкость, C_P , кал/моль · град	Точность определения $\pm \%$	Температурный интервал, °K	Автор	Литературный источник
Жидкий				
$C_P = 36,0$	—	293 — 408	Арии	[155]
$C_P = 35,7$	3	285 — т. кип	Кубашевский, Эванс	[65]

* Для твердого.

** Для жидкого.

Продолжение табл. 149

Теплоемкость C_P , кал/моль · град	Точность определения, $\pm \%$	Температурный интервал, °K	Автор	Литературный источник
Газообразный				
$C_P = 24,5$	—	293 — 408	Арии	[155]
$C_P = 25,45 + 0,24 \cdot 10^{-3}T - 2,36 \times 10^{-5}T^{-2}$	—	298 — 2000	Герман	[158]
$C_P = 24,61 + 1,54 \cdot 10^{-3}T - 1,94 \times 10^{-5}T^{-2}$	1,5	298 — 575	Герман; Спенсер	[158] [159]

Россини с сотрудниками [32] для теплоемкости жидкого и газообразного TiCl_4 рекомендуют $C_P = 22,88$ и $C_P = 37,5$ кал/моль · град при 298° K соответственно.

Теплота плавления TiCl_4 . Удельная теплота плавления TiCl_4 по данным некоторых авторов приведена в табл. 150.

Таблица 150
УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ TiCl_4 ПРИ 25°

Удельная теплота плавления, кал/г	Год	Автор	Литературный источник
1,177	1918	Нарбут	[160]
1,177	1922	Латимер	[145]
1,290	1934	Назу	[162]

Бильтц и Мейнеке [146], изучая систему $\text{TiCl}_4\text{—Cl}_2$ для теплоты плавления TiCl_4 , получили 2120 кал/моль.

Назу [161, 162] изучал системы $\text{TiCl}_4\text{—CCl}_4$, $\text{TiCl}_4\text{—SbCl}_5$, $\text{TiCl}_4\text{—SiCl}_4$ и $\text{TiCl}_4\text{—SnCl}_4$. Изучение первых трех систем дало для $L_{\text{пл}}$ TiCl_4 значения: 2340, 2170 и 2420 кал/моль соответственно, в то время как изучение последней системы привело к слишком завышенному результату 3110 кал/моль. Средняя из этих четырех величин равна 2260 кал/моль, которая мало отличается от величины 2230 кал/моль, измеренной Латимером [145]. Сред-
10*

нюю из двух последних величин, т. е. 2240 кал/моль Келли принял за истинную теплоту плавления TiCl_4 .

Система $\text{TiCl}_4\text{—SO}_2$ была изучена Бондом и Стефансом [163]. Они получили для теплоты плавления TiCl_4 завышенное значение — 2720 кал/моль.

Кубашевский и Эванс [65] для теплоты плавления TiCl_4 рекомендуют значение $L_{\text{пл}} = 2,3 \pm 0,1$ ккал/моль, определенное Латимером [145]. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют теплоту плавления TiCl_4 , принятую Келли, т. е. 2,24 ккал/моль.

Энтродия плавления TiCl_4 . Энтродию плавления $\Delta S_{\text{пл}} = 9,0$ кал/моль·град при 250° К рекомендуют Россини с сотрудниками [32].

Изменение теплоемкости при испарении TiCl_4 . Изменение теплоемкости при испарении TiCl_4 в пределах 293—408° К равно $\Delta C_p = -11,5$ кал/моль·град [156].

Теплота испарения TiCl_4 . По данным Арии [154] теплота испарения TiCl_4 равна 8960 кал/моль при 25° и 8620 кал/моль при 136°.

Келли [156], ссылаясь на Арию [154, 155], рекомендует $L_{\text{исп}} = 9622$ кал/моль при 298° К и $L_{\text{исп}} = 8346$ кал/моль при 409° К. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют теплоту испарения TiCl_4 , принятую Келли [156]: $L_{\text{исп}} = 9,6 \pm 0,2$ ккал/моль при 25° и $L_{\text{исп}} = 8,4 \pm 0,2$ ккал/моль при температуре кипения TiCl_4 .

Согласно Шаферу и Цеппернику [153] теплота испарения TiCl_4 составляет $L_{\text{исп}} = 8,65$ ккал/моль при 136,5°. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $L_{\text{исп}} = 8,4$ ккал/моль при 135,8°.

Зависимость теплоты испарения TiCl_4 от температуры (в интервале 293—408° К) выражается формулой [156]

$$L_{\text{исп}} = 13\,050 - 11,3T \text{ кал/моль.}$$

Энтродия испарения TiCl_4 . По данным Шафера и Цепперника [153] энтродия испарения TiCl_4 равна $\Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 21,12$ кал/моль·град при 136,5°.

Рекомендуемые Келли [156] и Россини с сотрудниками [32] величины энтродии испарения TiCl_4 соответственно равны: $\Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 24,0$ кал/моль·град при 409° К и $\Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 20,5$ кал/моль·град при той же температуре.

Изобарный потенциал испарения TiCl_4 . Изобарный потенциал испарения при стандартных условиях равен $\Delta Z_{298}^{\circ} = 2459$ кал/моль [156].

Изобарный потенциал испарения TiCl_4 с ростом температуры (293—408° К) изменяется по уравнению [156]:

$$\Delta Z_{\text{исп}}^{\circ} = 13\,050 + 26,5T \lg T - 101,1T.$$

Энтальпия TiCl_4 . Данные Германа [158] по энтальпии жидкого и газообразного TiCl_4 рекомендует Келли [62]. Эти данные приведены в табл. 151.

Таблица 151

ЭНТАЛЬПИЯ TiCl_4 (158, 62), кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^{\circ}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^{\circ}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^{\circ}$
400	2395	800	12340	1400	27665
500	4830	900	14880	1600	32800
600	7310	1000	17425	1800	39945
700	9815	1200	22535	2000	43090

Данные Германа [158] охватываются уравнением (0,5%, 298—2000° К):

$$H_T - H_{298}^{\circ} = 25,45T + 0,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,36 \cdot 10^5T^{-1} - 8390.$$

Позднее Скиннер и Руервейн [133] для энтальпии твердого и газообразного TiCl_4 нашли следующие значения (табл. 152).

Энтродия TiCl_4 . Энтродия жидкости и газообразного TiCl_4 при стандартных условиях приведена в табл. 153.

Фарбер и Дарнэлл [168] изучали равновесие реакции: $\text{TiO}_2(\text{тв}) + 4\text{HCl}(\text{г}) = \text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ при 1100° К. Для этой температуры ими была определена энтродия газообразного TiCl_4 , которая оказалась равной $S^{\circ} = 124$ кал/моль·град. Эти же авторы [168], вычисляя энтродию газообразного TiCl_4 из спектроскопических данных, получили $S^{\circ} = 117$ кал/моль·град при 1100° К.

Для жидкого TiCl_4 Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют $S_{298}^{\circ} = 60,0 \pm 0,6$ кал/моль·град, а Россини с сотрудниками [32]: $S_{298}^{\circ} = 60,4$ кал/моль·град.

Энтродия газообразного TiCl_4 , рекомендуемая Кубашевским и Эвансом [65], составляет $S_{298}^{\circ} = 84,4 \pm 0,1$ кал/моль·град и рекомендуемая Россини с сотрудниками [32] равна $S_{298}^{\circ} = 84,4$ кал/моль·град.

Таблица 152
ЭНТАЛЬПИЯ TiCl_4 [133]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0^{\circ}, \text{ кал/моль}$	
	$\text{TiCl}_4(\text{ж})$	$\text{TiCl}_4(\text{г})$
298	9100	5100
500	—	10000
1000	—	22800
1500	—	35600

Таблица 153
ЭНТРОПИЯ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО $TiCl_4$

Энтропия S_{298}° кал/моль·град	Метод	Год	Автор	Литератур- ный ис- точник
Жидкий $TiCl_4$				
59,51	Вычислено из данных о теплоемкости $TiCl_4$	1922	Латимер	[145]
60,3±1,5	Вычислено из данных о давлении пара и энтропии $TiCl_4$ (г)	1933 1950	Джост, Блайр Келли	[164] [71]
Газообразный $TiCl_4$				
84,3±1,0	Вычислено на основании данных спектроскопии	1936 1931	Броквей Парамазивиан	[165] [166]
84,4 81,5	То же			
82,1±0,5	Вычислено на основании закона Нернста Вычислено с использованием стандартных энтропий реагентов реакции: $TiCl_4 \rightleftharpoons 2H_2 + \frac{1}{2}N_2 = TiN + 4HCl$	1933 1956	Джост, Блайр Мюнстер и др.	[164] [167]

Таблица 154
ЭНТРОПИЯ $TiCl_4$ [158], кал/моль·град

$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^\circ$
400	6,91	800	24,09	1400	38,37
500	12,34	900	27,08	1600	41,80
600	16,86	1000	29,76	1800	44,83
700	20,72	1200	34,42	2000	47,54

Келли [62] для газообразного $TiCl_4$ рекомендует энтропию, определенную при высоких температурах Германом [158]. Энтропия газообразного $TiCl_4$ по Герману [158] представлена в табл. 154.

Таблица 155

Функция Φ' для $TiCl_4$ [133]

$T, ^\circ K$	$\Phi', \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	
	$TiCl_4(\text{ж})$	$TiCl_4(\text{г})$
298	29,3	67,0
500	—	76,8
1000	—	92,0
1500	—	102,6

Функция Φ' для $TiCl_4$. Значения функции Φ' для жидкого и газообразного $TiCl_4$ по Скиннеру и Руервейну [133] даны в табл. 155.

Теплота образования $TiCl_4$. Теплота образования

твердого, жидкого и газообразного $TiCl_4$ при стандартных условиях по данным ряда авторов представлена в табл. 156.

Таблица 156

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $TiCl_4$

Теплота образования $-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
Твердый $TiCl_4$			
196,4*	1955	Скиннер и Руервейн	[133]
Жидкий $TiCl_4$			
185,0	1929	Рот, Беккер	[169]
192,9	1955	Скиннер и Руервейн	[133]
192,5	1955	Фарбер и Дарнэлл	[168]
190,3	1955	Гросс и др.	[170]
192,1±0,6	1956	Клифтон и Мэдвуд	[134]
190,0	1956	Крайв и др.	[136]
191,2	1956	Альтман и др.	[137]
Газообразный $TiCl_4$			
182,6	1955	Скиннер и Руервейн	[133]
183,0			
182,9			
181,6	1956	Фарбер и Дарнэлл	[168]
		Альтман и др.	[137]

* При 0°K

По Гроссу и др. [170] теплота образования жидкого $TiCl_4$ по реакции $Ti(\text{тв}) + 2Cl_2(\text{ж}) = TiCl_4(\text{ж})$ равна $-181,49$ ккал/моль.

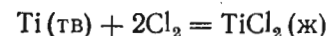
Для жидкого $TiCl_4$ Быховский и Россини [171] рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = 181,4$ ккал/моль, Кубашевский и Эванс [65] — $\Delta H_{298}^\circ = -183,0 \pm 2,5$ ккал/моль.

Для газообразного $TiCl_4$ Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -173,2 \pm 2,5$ ккал/моль.

В сводке Россини и др. [32] приводится величина теплоты образования жидкого $TiCl_4$, равная $\Delta H_{298}^\circ = -179,3$.

Изобарный потенциал образования $TiCl_4$. Изобарный потенциал образования жидкого $TiCl_4$, рекомендуемый Россини и др. [32], составляет $\Delta Z_{298}^\circ = -161,2$ ккал/моль.

Температурная зависимость изобарного потенциала образования жидкого $TiCl_4$ по реакции



и газообразного TiCl_4 по реакции



может быть выражена соответственно следующими уравнениями:

$$\Delta Z_T^\circ = -186\,650 - 29,9T \lg T + 140,6T \\ (\pm 4 \text{ ккал/моль, } 298 - 409^\circ \text{ К})$$

$$\Delta Z_T^\circ = -173\,600 - 3,4T \lg T + 39,5T \\ (\pm 3,5 \text{ ккал/моль, } 409 - 2000^\circ \text{ К}) [65].$$

БРОМИДЫ ТИТАНА

В настоящем справочном руководстве приводятся термодинамические данные для TiBr_2 , TiBr_3 и TiBr_4 . Для первых двух бромидов титана Россини с сотрудниками [32] рекомендуют теплоты образования: $\Delta H_{298}^\circ = 95 \text{ ккал/моль}$ для TiBr_2 и $\Delta H_{298}^\circ = -132 \text{ ккал/моль}$ для TiBr_3 .

Четырехбромистый титан TiBr_4 ($M = 367,564$)

Кристаллическая структура TiBr_4 . Четырехбромистый титан TiBr_4 имеет кристаллическую структуру типа SnJ_4 с постоянной решетки $a_0 = 11,25 \text{ \AA}$ [96]. Ролстен и Сислер [172] нашли, что TiBr_4 обладает кубической кристаллической структурой с периодом решетки $a_0 = 11,30 \text{ \AA}$, причем на одну ячейку приходится восемь молекул TiBr_4 .

Модификация TiBr_4 . На существование двух модификаций TiBr_4 указывается в сводке Россини с сотрудниками [32]. Модификация $\alpha\text{-TiBr}_4$ существует до -15° , выше -15° существует модификация $\beta\text{-TiBr}_4$.

Плотность TiBr_4 . По Ролстену и Сислеру [172] плотность TiBr_4 равна $d = 3,383 \text{ г/см}^3$, в монографии Лучинского [17] приводится плотность $d = 3,31 \text{ г/см}^3$.

Температура превращения TiBr_4 . Температура превращения TiBr_4 равна -15° [32].

Температура плавления TiBr_4 . Температура плавления TiBr_4 по данным Бонда и Кроуна [173] равна $311,3^\circ \text{ К}$. Лучинский [17] приводит для нее $312,2^\circ \text{ К}$, Кубашевский и Эванс [65] — эту же температуру. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют для температуры плавления TiBr_4 $311,7^\circ \text{ К}$.

Температура кипения TiBr_4 . Холл с сотрудниками [174] обнаружили, что при давлении $P = 1 \text{ ат}$ TiBr_4 кипит при $233,4^\circ$ ($506,6^\circ \text{ К}$). Температуру кипения TiBr_4 , равную 234° , опре-

делили Като и Абе [175]. Для TiBr_4 Лучинский [17] приводит температуру кипения 230° . Эту же температуру кипения рекомендуют Россини с сотрудниками [32]. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют температуру кипения TiBr_4 , равную 222° .

Давление пара TiBr_4 . Давление пара TiBr_4 было определено Като и Абе [175] в интервале температур $100 - 200^\circ$. Свои данные они обобщили уравнением:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{2501}{T} + 7,8083.$$

Холлом с сотрудниками [174], исследовавшими давление пара TiBr_4 было получено уравнение:

$$\lg P (\text{атм}) = -\frac{3706,29}{T} - 6,2424 \lg T + 24,199.$$

Зависимость давления пара TiBr_4 от абсолютной температуры по Секи [176] следующая:

для $\text{TiBr}_4(\text{тв})$ (от 298° К до температуры плавления TiBr_4)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{3260}{T} + 10,27,$$

для $\text{TiBr}_4(\text{ж})$ (температура плавления — температура кипения TiBr_4)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{2580}{T} + 8,11.$$

Теплота плавления TiBr_4 . Бонд и Кроун [173], исследуя систему $\text{TiBr}_4\text{—SO}_2$, определили теплоту плавления TiBr_4 , которая оказалась равной 2060 ккал/моль ; Келли отмечает, что эта величина неточна.

Кубашевский и Эванс [65] для теплоты плавления TiBr_4 рекомендуют $L_{\text{пл}} = 3,1 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$, Россини с сотрудниками [32] рекомендуют величину $2,1 \text{ ккал/моль}$ при $311,7^\circ \text{ К}$.

Энтродия плавления TiBr_4 . Рекомендуемая Россини с сотрудниками [32] энтродия плавления TiBr_4 составляет $\Delta S_{\text{пл}} = 6,7 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ при $311,7^\circ \text{ К}$.

Теплота испарения TiBr_4 . Теплота испарения TiBr_4 была определена Холлом с сотрудниками [174], Секи [176] и Като и Абе [175]. По данным Холла [174] теплота испарения TiBr_4 равна $L_{\text{исп}} = 13,22 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$ при 298° К и $L_{\text{исп}} = 10,60 \pm 0,10 \text{ ккал/моль}$ при $506,6^\circ \text{ К}$. По Секи [176] $L_{\text{исп}} = 11,3 + 1,5 \text{ ккал/моль}$ при температуре кипения TiBr_4 , по Като и Абе [175], $L_{\text{исп}} = 11,44 \text{ ккал/моль}$ при температуре кипения TiBr_4 .

Энтродия испарения TiBr_4 . Согласно Холлу с сотрудниками [174], энтродия испарения TiBr_4 равна $\Delta S_{\text{исп}} = 27,58 \pm$

$\pm 0,22$ э. е. при 298°K и $\Delta S_{\text{исп}}^\circ = 20,93 \pm 0,22$ э. е. при $506,6^\circ\text{K}$.

Изобарный потенциал испарения TiBr_4 . Согласно Като и Абе [175], изобарный потенциал испарения TiBr_4 в интервале $100\text{--}200^\circ$ выражается уравнением

$$\Delta Z_{\text{исп}}^\circ = 11445 - 35,73T \text{ кал/моль.}$$

Теплота возгонки TiBr_4 . Теплота возгонки TiBr_4 была определена Секи [176]. По его данным $L_{\text{возг}} = 16,7 + 1,0$ ккал/моль при 25° и $L_{\text{возг}} = 16,6 \pm 1,0$ ккал/моль при температуре плавления TiBr_4 .

Энтропия TiBr_4 . На основании данных об энтропии испарения TiBr_4 и абсолютной энтропии TiBr_4 Холл с сотрудниками [174] вычислили для стандартной энтропии твердого TiBr_4 значение $S_{298}^\circ = 57,6 \pm 0,22$ э. е.

Как отмечают авторы [174], это значение энтропии TiBr_4 находится в хорошем согласии со значением $57,2 \pm 0,9$ э. е., вычисленным из теплоемкости твердого TiBr_4 при низких температурах.

Теплота образования TiBr_4 . По опытным данным Сю [177] теплота образования твердого TiBr_4 составляет $\Delta H_{298}^\circ = 150,0 \pm 15,0$ ккал/моль.

Шефер и Шидтке [178] определяли теплоту образования твердого TiBr_4 калориметрическим методом. Они нашли для нее $\Delta H_{298}^\circ = -147,9 \pm 0,3$ ккал/моль.

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -155$ ккал/моль для твердого TiBr_4 .

ИОДИДЫ ТИТАНА

Для твердых йодидов двухвалентного и трехвалентного титана Россини с сотрудниками [32] приводят лишь теплоты образования:

$\Delta H_{298}^\circ = -61$ ккал/моль для TiI_2 и $\Delta H_{298}^\circ = -80$ ккал/моль для TiI_3 .

Четырехйодистый титан TiI_4 ($M = 555,58$)

Кристаллическая структура TiI_4 . Четырехйодистый титан обладает кристаллической структурой типа SnI_4 с постоянной решетки $a_0 = 12,00$ Å [96]. При 125° TiI_4 имеет кубическую решетку $a_0 = 12,21$ Å; одна ячейка TiI_4 содержит восемь молекул [172].

Плотность TiI_4 . Плотность TiI_4 равна $d = 4,01$ г/см³ [172].

Температура плавления TiI_4 . Температуру плавления TiI_4 , равную 150° , рекомендуют Кубашевский и Эванс [65], Россини с сотрудниками [32].

Температура кипения TiI_4 . У Лучинского [17] для температуры кипения TiI_4 приводится 360° . Кубашевский и Эванс [65], Россини с сотрудниками [32] рекомендуют 377° .

Давление насыщенного пара TiI_4 . Давление пара TiI_4 равно 760 мм рт. ст. при 377° ($650,2^\circ\text{K}$).

По данным Блочера и Кампбэлла [179] давление насыщенного пара жидкого TiI_4 (при $430\text{--}643^\circ\text{K}$) подчиняется уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{3054}{T} + 7,576.$$

Теплота плавления TiI_4 . Для TiI_4 Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют теплоту плавления $L_{\text{пл}} = 4,4 \pm 0,8$ ккал/моль.

Теплота испарения TiI_4 . Теплота испарения TiI_4 равна $L_{\text{исп}} = 17,6 \pm 1,5$ ккал/моль при 25° и $L_{\text{исп}} = 13,4 \pm 1,5$ ккал/моль при температуре кипения TiI_4 [65]. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют: $L_{\text{исп}} = 13,6$ ккал/моль при $377,1^\circ$.

Энтропия испарения TiI_4 . Рекомендуемая Россини с сотрудниками [32] энтропия испарения составляет $\Delta S_{\text{исп}}^\circ = 20,9$ кал/моль·град при $650,3^\circ\text{K}$ и $P = 760$ мм рт. ст.

Теплота возгонки TiI_4 . Для возгонки одного моля TiI_4 необходимо затратить теплоты $L_{\text{возг}} = 21,6 \pm 1,5$ ккал/моль при 25° и $L_{\text{возг}} = 20,5 \pm 1,5$ ккал/моль при температуре плавления TiI_4 [65].

Энтропия TiI_4 . Абсолютная энтропия TiI_4 при стандартных условиях равна $S_{298}^\circ = 64,5 \pm 6,0$ кал/моль·град [65].

Теплота образования TiI_4 . Кубашевский и Эванс [65] для теплоты образования твердого TiI_4 [32] рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -85,0 \pm 10,0$ ккал/моль; Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -102$ ккал/моль для твердого TiI_4 .

§ 18. КАРБИД ТИТАНА TiC ($M = 59,91$)

Кристаллическая структура TiC . Карбид титана TiC имеет кристаллическую структуру типа NaCl [180]. Значения периодов кристаллической решетки TiC по данным некоторых исследователей представлены в табл. 157.

Таблица 157

ПЕРИОД КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ TiC

Период решетки кА	Содержание углерода в TiC %(вес.)	Год	Автор	Литературный источник
4,29	Неизвестно	1924	Ван Аржелъ	[181]
4,60	»	1925	Беккер, Эберт	[182]
4,310±0,002	»	1931	Брантлей	[183]
4,311	»	1932	Шварц, Сумма	[184]
4,3—4,32	18—20	1934	Барджерс, Базарт	[185]
4,31	48—50**	1940	Давиль, Рикс	[186]
4,317	19,32	1940	Меерсон с сотр.	[187]
4,319	20,00	1949	Эрлих	[188]
4,31*	—	1943	Лавес	[180]

* Период дан в Å.
** В %(атомн.).

Плотность TiC. Плотность TiC при 20° по данным Юнкера [189] равна 4,25 г/см³. Лучинский [17] для плотности TiC приводит 4,4 г/см³.

Температура плавления TiC. Температура плавления TiC, установленная Агтом и Моерсом [190], равна 3410° К. Лучинский [17] приводит для температуры плавления TiC 3160° (3433° К). Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют 3150° К, Россини и сотрудники [32] 3400° К.

Температура кипения TiC. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют приближенную температуру кипения TiC 4300° (4578° К).

Теплоемкость TiC. Мольную теплоемкость TiC в интервале температуры от 55 до 295° К измерил Келли [71]. Его данные по теплоемкости TiC приведены ниже:

Температура, °К	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость, кал/моль·град	0,00*	0,04*	0,23	1,75	3,76	5,57	8,04

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют для твердого TiC $C_p = 8,04$ кал/моль·град при 298° К.

Мольная теплоемкость TiC по Нейлору [191] в пределах от 298 до 1800° К выражается уравнением:

$$C_p = 11,83 + 0,80 \cdot 10^{-3} T.$$

Энтальпия TiC. Энтальпия твердого TiC по Нейлору [191] представлена в табл. 158.

* Экстраполяция.

Таблица 158

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО TiC [191], кал/моль

T, °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	T, °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	T, °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
400	945	900	6600	1400	12860
500	1975	1000	7830	1500	14130
600	3085	1100	9080	1600	15400
700	4225	1200	10330	1700	16670
800	5395	1300	11590	1800	17940

Данные табл. 158 охватываются уравнением

$$H_T - H_{298}^\circ = 11,83T + 0,40 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,58 \cdot 10^5 T^{-1} - 4764,$$

верным в температурном интервале от 298 до 1800° К. Точность уравнения 0,5%.

Энтропия TiC. На основании своих данных о теплоемкости твердого TiC при 55—295° К Келли [71] была вычислена энтропия TiC: $S_{50}^\circ = 0,08$ (экстраполяция), $S_{298}^\circ - S_{50}^\circ = 5,71$ (измерено) и $S_{298}^\circ = 5,79 \pm 0,05$ кал/моль·град. Кубашевский и Эванс [65], ссылаясь на Келли [71], рекомендуют для стандартной энтропии твердого TiC $S_{298}^\circ = 5,2 \pm 0,2$ кал/моль·град. Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $S_{298}^\circ = 5,8$ кал/моль.

Энтропия твердого TiC при высоких температурах может принимать значения, приведенные в табл. 159 [191].

Таблица 159

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО TiC [191], кал/моль·град

T, °К	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	T, °К	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	T, °К	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
400	2,72	900	11,77	1400	17,29
500	5,01	1000	13,07	1500	18,17
600	7,03	1100	14,26	1600	18,99
700	8,79	1200	15,35	1700	19,76
800	10,35	1300	16,35	1800	20,49

Теплота образования TiC. Рекомендуемые значения теплоты образования твердого TiC по реакции $Ti(тв) + C(тв) = TiC(тв)$ сведены в табл. 160.

Таблица 160

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ TiC

Теплота образования — ΔH_{298}° ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
57,25 57,0 ± 10,0 54,0 57,2	1937 1943 1952 1954	Келли Вейбе, Кубашевский Россини с сотр. Кубашевский, Эванс	[113] [192] [32] [65]

Изобарный потенциал образования TiC. Изобарный потенциал образования TiC(тв) равен $\Delta Z_{298}^{\circ} = -53$ ккал/моль [14].

Келли [113] рекомендует уравнение зависимости изобарного потенциала образования твердого TiC от абсолютной температуры:

$$\Delta Z_T^{\circ} = -57\,250 + 2,48T,$$

из которого вычислена $\Delta Z_{298}^{\circ} = -56\,510$ ккал/моль. Кубашевский и Эванс [65] рекомендуют уравнение $\Delta Z_T^{\circ} = -57\,000 + 2,75T$, которое пригодно для расчета ΔZ_T° образования твердого TiC в интервале 298—2000° К. Точность уравнения ± 10 ккал/моль.

§ 19. НИТРИД ТИТАНА TiN ($M = 61,908$)

Кристаллическая структура TiN. Нитрид титана TiN обладает кубической кристаллической структурой типа NaCl и периодом решетки $a_0 = 4,23$ [75, 79]. δ -TiN (22,65% N) обладает гексагональной кристаллической решеткой и тем же периодом [194].

Плотность и молекулярный объем TiN. Плотность TiN по данным ряда авторов представлена в табл. 161.

ПЛОТНОСТЬ TiN

Таблица 161

Температура °С	Плотность г/см³	Год	Автор	Литературный источник
18 — 20	5,10 5,18 5,122	1908 1925 1927	Руфф, Эйзнер Фридрих, Зиттих Герцера, Бейтраге	[195] [107] [196]

Продолжение табл. 161

Температура °С	Плотность г/см³	Год	Автор	Литературный источник
18 — —	5,16 4,87* 5,24 5,44** 5,21***	1941 1949 1950	Лучинский Эрлях Поллард, Вудворд	[17] [197] [194]

* Относится к TiN_{0,44}.
** Рассчитано для δ -TiN (22,65% N).
*** Опытные данные для δ -TiN (22,65% N).

Молекулярный объем TiN по данным Герцера и Бейтраге [196] равен 12,1 см³/моль, по рекомендации Кубашевского и Гопкинса [79] 11,4—11,8 см³/моль.

Температура плавления TiN. По данным Фридриха и Зиттиха [107] температура плавления TiN лежит при 2927°, по определению Агте и Моерса [190] при 3220 ± 50° К. Поллард и Вудворд [194] нашли 2950 ± 50°.

Россини с сотрудниками [32] рекомендуют температуру плавления TiN 2927°, Кубашевский и Эванс [65] 2940°. У Лучинского приводится $t_{пл} = 2990^{\circ}$.

Теплоемкость TiN. Ниже представлены данные по теплоемкости твердого TiN при низких температурах [71]:

Температура, °К	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость, кал/моль·град	0,00*	0,06*	0,44	2,57	4,75	6,54	8,86

Теплоемкость TiN, равную 8,86 кал/моль·град при 298° К, рекомендуют Россини с сотрудниками [32]. Приводимая Поллардом и Вудвордом [194] теплоемкость TiN составляет 11,91 кал/моль·град при 298° К.

Согласно Нейлору [78], зависимость твердого TiN от температуры в пределах от 298 до 1800° К с точностью 1% передается уравнением:

$$C_p = 11,91 + 0,94 \cdot 10^{-3}T - 3,58 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

Теплота плавления TiN. Теплота плавления твердого TiN приближенно равна 20,0 ккал/моль [11].

* Экстраполяция.

Теплота горения TiN. Теплоту горения TiN определял Нейлор [78]. Она оказалась равной $144,9 \pm 0,1$ ккал/моль при 19°.

Теплота разложения TiN. Хох с сотрудниками [202], изучавшие парообразование TiN эффузионным методом Кнудсена в интервале от 1987 до 2241° К, обнаружили, что TiN испаряется с превращением в газообразные титан и азот и что теплота этого процесса равна 191,2 ккал/моль при 0° К. По данным, приводимым Кубашевским и Гопкинсом [79], теплота разложения TiN 160,6 ккал/моль при 25°.

Изобарный потенциал разложения TiN. Кубашевский и Гопкинс [79] рекомендуют для изобарного потенциала разложения $\Delta Z_{298}^0 = 73,5$ ккал/моль.

Энтальпия TiN. Келли [62], ссылающийся на Нейлора [78] и Като и Абе [175], для энтальпии TiN в табл. 162 приводит следующие значения.

Таблица 162

ЭНТАЛЬПИЯ TiN [78, 62, 175]

T, °K	$H_T - H_{298}^0$ ккал/моль	T, °K	$H_T - H_{298}^0$ ккал/моль	T, °K	$H_T - H_{298}^0$ ккал/моль
400	1000	900	6810	1400	13230
500	2090	1000	8050	1500	14550
600	3230	1100	9310	1600	15870
700	4400	1200	10600	1700	17190
800	5590	1300	11910	1800	18510

Данные табл. 162 охватываются уравнением (0,5%, 298—1800° К)

$$H_T - H_{298}^0 = 11,91T + 0,47 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,96 \cdot 10^5 T^{-1} - 4586.$$

Энтропия TiN. Согласно Нейману с сотрудниками [200] энтропия твердого TiN составляет $S_{298}^0 = 8,5$ кал/моль·град. Из теплоемкости твердого TiN, измеренной Шомейтом [112] при 52—297° К, Келли рассчитал энтропию твердого TiN: $S_{298}^0 = 0,17$ (экстраполяция), $S_{298}^0 - S_{52}^0 = 7,07$ (измерено) и $S_{298}^0 = 7,24 \pm \pm 0,04$ кал/моль·град. Кубашевский и Эванс [65] цитируют энтропию твердого TiN по Шомейту [112]: $S_{298}^0 = 7,2 \pm 0,4$ кал/моль·град. Эту же энтропию для TiN(тв) рекомендуют Россини с сотрудниками [32].

Энтропия твердого TiN в интервале от 400 до 1800° К представлена в табл. 163 [62].

Таблица 163

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО TiN

T, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град	T, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град	T, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	2,88	900	12,21	1400	17,87
500	5,31	1000	13,52	1500	18,78
600	7,39	1100	14,72	1600	19,63
700	9,19	1200	15,84	1700	20,43
800	10,78	1300	16,89	1800	21,19

Теплота образования TiN. Теплота образования твердого TiN из элементов равна $\Delta H_{298}^0 = -80,3$ по Нейману с сотрудниками [200] и $\Delta H_{273}^0 = -80,5$ ккал/моль по данным Хумфрея [201]. У Вейбке и Кубашевского [203] приводится $\Delta H_{298}^0 = -80,3 \pm 2,0$ ккал/моль.

Для теплоты образования твердого TiN Россини с сотрудниками [32] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -73,0$ ккал/моль.

Энтропия образования TiN. Согласно Мах и Геллерту [204] энтропия образования твердого TiN равна $\Delta S_{298}^0 = -22,3$ э. л. Келли [113] рекомендует $\Delta S_{298}^0 = -21,0$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования TiN. Изобарный потенциал образования твердого TiN равен $\Delta Z_{298}^0 = -66,1$ ккал/моль [32] и $\Delta Z_{273}^0 = -7,37$ ккал/моль [20].

Для ΔZ образования твердого TiN Келли [113] приводит уравнение $\Delta Z_T^0 = -80\,300 + 21T$, из которого $\Delta Z_{298}^0 = -74\,040$ ккал/моль.

Зависимость изобарного потенциала от температуры (1800—2100° К) определил Нейлор [78]: $\Delta Z_T^0 = 80\,250 - 22,85T$.

Кубашевский и Эванс [65] приводят уравнение зависимости изобарного потенциала образования TiN по реакции $Ti(тв) + \frac{1}{2}N_2 = TiN(тв)$

$$\Delta Z_T^0 = -80\,300 + 22,85T.$$

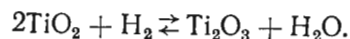
Оно справедливо в пределах от 298 до 2000° К и имеет точность ± 6 ккал/моль.

§ 20. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

Восстановление TiO_2 водородом

Восстановление TiO_2 водородом изучал Назу [205] динамическим методом при 1022—1282° К. По весовым потерям исследуемых образцов окисла титана он нашел, что восстановление TiO_2

идет до $Ti_2O_{3,05}$. Для упрощенной реакции восстановления водородом



Назу [205] определил средние значения константы равновесия $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ в интервале от 1022 до 1282° К (табл. 164).

Таблица 164
СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ K_p
ДЛЯ РЕАКЦИИ $2TiO_2 + H_2 \rightleftharpoons Ti_2O_3 + H_2O$ [205]

$T, ^\circ K$	$\frac{1}{T}$	K_p	$\lg K_p$	$T, ^\circ K$	$\frac{1}{T}$	K_p	$\lg K_p$
1022±1	0,000978	0,176	-0,75449	1178±2	0,000849	0,432	-0,36452
1074±2	0,000931	0,220	-0,65758	1230±2	0,000813	0,475	-0,32330
1126±1	0,000888	0,320	-0,51999	1282±2	0,000780	0,595	-0,22548

Величины $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ имеют линейную зависимость, выражающуюся уравнением:

$$\lg K_p = 1,9305 - \frac{2754}{T}.$$

Было выведено уравнение зависимости теплоты реакции восстановления TiO_2 водородом от абсолютной температуры:

$$\Delta H_T^\circ = 4095 + 0,874T + 0,003856T^2,$$

откуда $\Delta H_{298}^\circ = 4700$ кал/моль.

Энтропия реакции восстановления TiO_2 водородом рассчитанная Назу [205], оказалась равной $\Delta S_{298}^\circ = 1,95$ кал/моль·град. Изобарный потенциал реакции восстановления TiO_2 водородом подчиняется по Назу [205] уравнению

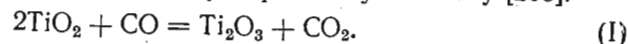
$$\Delta Z_T^\circ = 4095 - 2,0125 \cdot T \lg T - 0,003856T^2 + 10,1T,$$

откуда $\Delta Z_{298}^\circ = 5280$ кал/моль.

Белякова с сотрудниками [206], изучавшие восстановление TiO_2 водородом в интервале от 1200 до 1500°, обнаружили, что восстановление TiO_2 идет до Ti_2O_3 , но при 1500°, кроме Ti_2O_3 может быть получено некоторое количество закиси титана TiO .

Восстановление TiO_2 окисью углерода

Восстановление TiO_2 окисью углерода изучал Назу [205]:



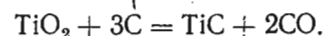
Изобарный потенциал реакции (I) при стандартных условиях Назу [205] рассчитал из уравнения:

$$\Delta Z_T^\circ = -6005 - 2,1552T \lg T - 0,08306T^2 - 0,068T^3 + 10,64T.$$

Он оказался равным $\Delta Z_{298}^\circ = -6220$ кал/моль.

Восстановление TiO_2 углеродом

Реакция восстановления TiO_2 углеродом идет согласно уравнению



Эта реакция исследовалась Брантлеем [209]. Смесь исходных продуктов нагревалась в электрической графитовой печи, и измерялось давление CO . Результаты опытов приведены в табл. 165.

Таблица 165
ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО ДАВЛЕНИЯ CO И ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

$T, ^\circ K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	$P_{CO}, \text{ ат}$	$\lg P$	Изобарный потенциал ΔZ_T° кал/моль
1278	7,825	0,796	-0,0991	+1158
1323	7,559	1,081	+0,0338	-409
1324	7,553	1,114	+0,0469	-568
1349	7,413	1,216	+0,0849	-1047
1386	7,215	1,634	+0,2133	-2703
1428	7,003	1,995	+0,2999	-3916

Рентгенографический анализ твердой фазы показал присутствие TiO_2 , C и TiC .

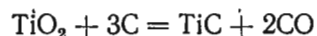
Зависимость $\lg P$ от обратной температуры выражается уравнением:

$$\lg P (\text{ат}) = -\frac{5024}{T} + 3,829 (1278 - 1428^\circ K).$$

Равновесное давление CO , рассчитанное по этому уравнению, равно 1 ат при 1312° К.

Значения изобарного потенциала реакции (I), рассчитанного по уравнению $\Delta Z_T^\circ = -RT \ln K_p$ (где $K_p = P_{CO}^2$) (при 1278—1428° К) охватываются уравнением $\Delta Z_T^\circ = 45930 - 35,01 \cdot T$.

Келли [113], подойдя к данным Брантлея [209] критически, на основании их для реакции восстановления TiO_2 углеродом



вывел следующие соотношения:

$$\Delta H_T^\circ = 109\,400 - 4T,$$

откуда

$$\Delta H_{298}^\circ = 108\,210 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta Z_T^\circ = 109\,400 + 9,2T \lg T - 110,86T,$$

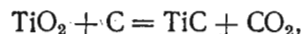
откуда

$$\Delta Z_{298}^\circ = 83\,140 \text{ кал/моль}.$$

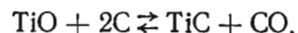
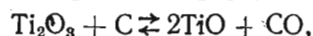
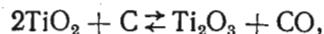
Кроме Брантлея [209], изучением реакции восстановления TiO_2 углеродом занимались Белякова с сотрудниками [206], Меерсон и Липкес [210], Самсонов [211], Меерсон и Крейн [212].

По данным Беляковой и др. [206], восстановление TiO_2 древесным углем при $1100\text{--}1500^\circ$ приводит к образованию твердого раствора из TiC и TiO с различным содержанием TiC (от 33 до 60%).

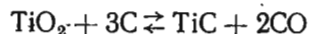
Меерсон и Липкес [210], исследуя процесс образования карбида титана по реакции



указывают на то, что восстановление двуокиси титана TiO_2 углеродом и образование карбида в действительности проходит в три стадии, описываемые следующими уравнениями:



Следовательно, термодинамические данные Брантлея [209] для реакции восстановления TiO_2 углеродом по схеме:



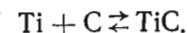
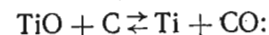
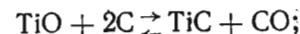
и результаты критической оценки Келли [117] данных Брантлея [209] по ряду соображений нельзя признать верными.

Например, сейчас из практики и из других исследований известно, что даже при 2000° реакция

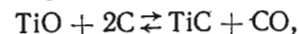


не доходит до конца вследствие образования твердых растворов $\text{TiO}\text{--TiC}$. Брантлей [209] считает, что равновесное давление CO упомянутой реакции достигает якобы уже при 1040° .

Последняя стадия процесса образования карбида титана восстановлением TiO_2 углеродом была подробно изучена Меерсоном и Крейн [212]. Ими установлено, что при получении карбида титана в вакууме последняя стадия процесса протекает в зависимости от условий с образованием твердых растворов $\text{TiO}\text{--TiC}$, $\text{TiO}\text{--TiC--Ti}$ или Ti--TiC по реакциям:



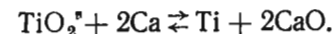
При давлениях CO , больших 100 мм рт. ст., происходит науглероживание титана по реакции:



причем CO является окислителем, а дальнейшее уменьшение давления CO приводит к удалению части кислорода из твердого раствора и восстановлению титана, который входит в остающийся твердый раствор TiC--TiO--Ti . В области давлений CO , меньших 10 мм рт. ст. при температурах выше 1300° , кислород удаляется полностью; уменьшение давления окиси углерода CO приводит к потере карбидом части углерода по реакции $\text{TiC} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{CO}$.

Восстановление TiO_2 кальцием

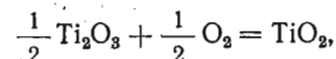
Восстановление двуокиси титана TiO_2 может проводиться металлическим кальцием по реакции:



Чтобы реакция шла слева направо, необходимо взять кальция в 1,2—3,0 раза больше двуокиси титана [213].

Окисление Ti_2O_3 кислородом

Для реакции окисления Ti_2O_3 кислородом по уравнению



Назу [205] вывел уравнения теплоты и изобарного потенциала:

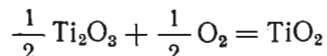
$$\Delta H_T^\circ = -61\,520 - 1,814T - 0,025506T^2 - 0,0674T^3,$$

$$\Delta Z_T^\circ = -61\,520 + 4,1769T \lg T + 0,025506T + 0,0637T^2 - 6,13T.$$

При 25° теплота и изобарный потенциал реакции окисления кислородом, рассчитанные по этим уравнениям, равны:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -62\,530 \text{ кал/моль} \text{ и } \Delta Z_{298}^{\circ} = -59\,770 \text{ кал/моль}.$$

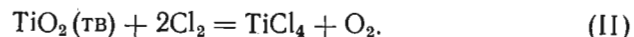
По формуле Нернста Юнкер [214] вычислил теплоту реакции окисления Ti_2O_3 кислородом:



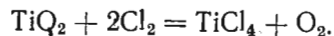
и получил для нее $\Delta H = -99\,000 \text{ кал/моль}$.

Действие хлора на TiO_2

Кангро и Ян [215] изучали действие хлора на двуокись титана при высоких температурах в следующих условиях: скорость тока хлора 15 л/час, продолжительность опыта 1 час. Действие хлора на TiO_2 считается заметным тогда, когда при условиях опыта в хлорид титана переходит 1% TiO_2 . Для последней заметное действие газообразного хлора начинается при 800°, и при этом в качестве конечного продукта образуется четыреххлористый титан:



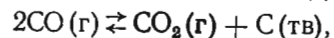
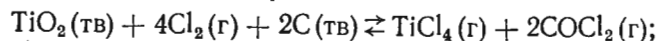
Памфилов с сотрудниками [216] указывают, что оптимальная температура хлорирования TiO_2 в присутствии двуокиси марганца MnO_2 как катализатора лежит при 400—420°. Своими опытами авторы [216] подтвердили схему реакции хлорирования TiO_2 газообразным хлором, предложенную Кангро и Яном [215]:



Однако эта реакция является суммарной, включающей в себя ряд промежуточных реакций.

Действие хлора на TiO_2 в присутствии углерода

Согласно Годневу и Памфилову [217], при действии газообразного хлора на смесь TiO_2 и угля можно ожидать в составе газовой смеси четыреххлористый титан TiCl_4 , хлорокись и двуокись углерода и фосген. Для определения парциальных давлений газообразных участников реакции авторы [217] пользовались следующими уравнениями реакций:



откуда имеем три выражения для констант равновесия K_p :

$$K_1 = \frac{P_{\text{Cl}_2}^4}{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{COCl}_2}^2},$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}};$$

$$K_3 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

и

$$2P_{\text{TiCl}_4} = P_{\text{COCl}_2} + P_{\text{CO}} + 2P_{\text{CO}_2}.$$

Сумма парциальных давлений равна

$$P = P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{TiCl}_4} + P_{\text{COCl}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}.$$

Рассчитанный авторами [217] тепловой эффект реакции (II) хлорирования TiO_2 хлором в присутствии углерода оказался равным $\Delta H_{298}^{\circ} = 62,5 \text{ ккал/моль}$.

Значения констант равновесия K_1 , K_2 и K_3 реакции хлорирования TiO_2 хлором в присутствии углерода, вычисленные по приближенной формуле Нернста при 400—1000°, приведены в табл. 166.

Таблица 166

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ K_1 , K_2 И K_3 РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ TiO_2 В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА [217]

$t, ^\circ\text{C}$	K_1	K_2	K_3
400	$0,425 \cdot 10^{-11}$	23,3	$0,538 \cdot 10^{-4}$
600	$0,303 \cdot 10^{-6}$	0,222	$0,830 \cdot 10^{-1}$
800	$0,361 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-1}$	7,53
1000	$0,491 \cdot 10^{-1}$	$0,113 \cdot 10^{-2}$	160,4

Далее из уравнений для K_1 , K_2 и K_3 графическим путем были определены равновесные парциальные давления газообразных участников реакции: CO , CO_2 , TiCl_4 , COCl_2 и Cl_2 при 400—1000° и общем давлении, равном 1 ат (табл. 167).

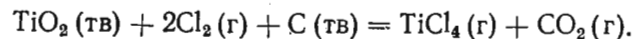
Таблица 167

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УЧАСТНИКОВ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ TiO_2 ХЛОРОМ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА [217]

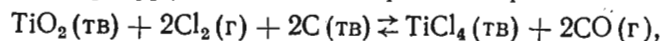
$t, ^\circ\text{C}$	P_{CO}	P_{CO_2}	P_{TiCl_4}	P_{COCl_2}	P_{Cl_2}
400	0,0054	0,4346	0,500	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
600	0,175	0,370	0,455	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
800	0,600	0,047	0,353	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
1000	0,6623	0,0027	0,335	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, при наличии равновесия газовая фаза состоит в основном из TiCl_4 , CO и Cl_2 , причем с увеличением температуры концентрация CO растет, а CO_2 убывает.

При более низких температурах протекает суммарная реакция:



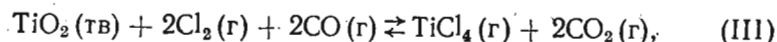
При температурах около 1000° протекает реакция:



что подтверждается данными газового анализа (Памфилов и Штандель [218]).

Действие хлора на TiO_2 в присутствии окиси углерода

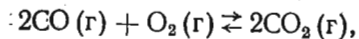
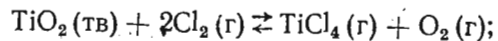
Для реакции хлорирования твердой TiO_2 смесью газообразных хлора и окиси углерода при температурах 227 — 1227° Памфилов и Шихер [219] дали следующую суммарную схему реакции:



для которой

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}^2}.$$

Реакцию (III) можно представить как сумму следующих реакций:



откуда

$$K_1 = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}};$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2};$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}^2}.$$

Значения K_1 и K_2 , вычисленные Памфиловым и Шихером [219] для температур 227 — 1227° по приближенной формуле Нернста, приведены в табл. 168.

Таблица 168
СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ K_1 , K_2 и K , ДЛЯ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ TiO_2 ХЛОРОМ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА [219]

$t, ^\circ\text{C}$	K_1	K_2	K
227	$1,459 \cdot 10^{19}$	$7,261 \cdot 10^{-51}$	$1,059 \cdot 10^{-31}$
427	$6,472 \cdot 10^{18}$	$7,621 \cdot 10^{-34}$	$4,932 \cdot 10^{-20}$
627	$6,887 \cdot 10^{10}$	$2,254 \cdot 10^{-24}$	$1,552 \cdot 10^{-13}$
827	$8,800 \cdot 10^8$	$2,286 \cdot 10^{-18}$	$2,014 \cdot 10^{-9}$
1027	$4,315 \cdot 10^7$	$3,192 \cdot 10^{-14}$	$1,377 \cdot 10^{-6}$
1227	$4,732 \cdot 10^6$	$3,389 \cdot 10^{-11}$	$1,603 \cdot 10^{-4}$

Равновесные парциальные давления газообразных участников TiCl_4 , CO_2 и Cl_2 реакции хлорирования TiO_2 хлором в присутствии окиси углерода при 227 — 1227° и общем давлении, равном 1 ат, приведены в табл. 169.

Таблица 169
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УЧАСТКОВ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ TiO_2 ХЛОРОМ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА [119]

$t, ^\circ\text{C}$	P_{TiCl_4}	P_{CO_2}	$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}}$	$t, ^\circ\text{C}$	P_{TiCl_4}	P_{CO_2}	$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}}$
227	0,33	0,66	$11 \cdot 10^{-8}$	827	0,33	0,66	$4,0 \cdot 10^{-3}$
427	0,33	0,66	$9,0 \cdot 10^{-6}$	1027	0,32	0,64	$1,7 \cdot 10^{-2}$
627	0,33	0,66	$3,7 \cdot 10^{-4}$	1227	0,29	0,58	$6,3 \cdot 10^{-2}$

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ¹§ 21. ЦИРКОНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 91,21$)

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

Аллотропия циркония. Металлический цирконий так же, как и титан, существует в двух модификациях. Одна из них, α -модификация, устойчива до температуры 862°C , другая, β -модификация, устойчива выше 862°C . А. Комар [1] наблюдал при помощи электронного проектора при нагревании выше 862°C образование кристалла β , который при охлаждении превращался во всем объеме в единственный кристаллик.

Процесс $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения был не всегда обратимым, так как при повторном повышении температуры иногда образовывался кубический кристалл, ориентированный иначе, чем исходный. Однако во всех случаях ориентации кристалла исходной и новой фазы выполнялись соотношения, найденные рентгенографически Барджерсом [2].

Превращение циркония из α - в β -модификацию впервые было обнаружено Цвиккером [3]. Фогель и Тонн [4] методом термического анализа определили температуру превращения, равную $862 \pm 5^\circ$; по данным Барджерса температура превращения циркония равна $863 \pm 3^\circ$. Кубашевский и Эванс приводят значение 852° .

Кристаллическая структура циркония. α -модификация имеет пространственную группу D_{6h}^{4L} (гексагональная плотная упаковка). β -модификация имеет пространственную группу O_h^9 (объемноцентрированная кубическая) [2].

Параметры решетки (в \AA) при 25° для α -модификации цир-

кония с координационным числом 6,6 [5]: $a_0 = 3,230 \pm 0,002$; $c_0 = 5,133 \pm 0,003$; $c_0/a_0 = 1,589$.

По более поздним данным [6] для α -Zr $a_0 = 3,23$; $c_0 = 5,14$; $c_0/a_0 = 1,59$.

Для β -модификации циркония с координационным числом 8 [6] $a_0 = 3,62 \text{ \AA}$ (900°).

Плотность циркония. По данным Аденштадта [7], металлический цирконий без примеси гафния обладает плотностью, равной $6,49 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$; примесь 2,5% гафния увеличивает плотность циркония до $6,52 \text{ г/см}^3$, по данным Булгера [8].

Плотность циркония, полученного различными технологическими методами, была подсчитана Треко [9] из данных рентгеновских исследований (г/см^3):

Йодидный цирконий, не содержащий O_2	6,507
» » с низким содержанием HF	6,504
Магнетермический (губчатый) цирконий	6,489
Йодидный цирконий с высоким содержанием HF	6,574
Магнетермический цирконий, выплавленный в графите	6,605

Коэффициент термического расширения циркония. Коэффициент линейного расширения циркония при комнатной температуре, по данным Барджерса [10], равен $5,2 \pm 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Как отмечено Кролем [11], коэффициент линейного расширения циркония с ростом температуры растет (табл. 170).

Мак Гири и Лустмен [12] дают значение коэффициентов линейного расширения циркония (без примеси HF), отождествленного при 1000°K в интервале температур от -183 до 871°C , которые приводятся ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	-183	-70	204	316	538
$\alpha \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	$-5,66$	$-5,88$	$6,23$	$6,23$	$6,10$

Коэффициент линейного расширения имеет различное значение, смотря по тому, какое направление выбирается в кристалле: параллельно оси C или перпендикулярно.

Таблица 170
ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА
ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ
ЦИРКОНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [11]

$t, ^\circ\text{C}$	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$
20—200	5,4
200—300	6,4
300—400	6,9
400—500	7,9
500—600	8,4
600—700	8,9

Примечание. Значения α для всех интервалов температур, вероятно, завышены от 1,8 до 3%.

¹ Отдельные расчеты термодинамических величин по цирконии выполнены инж. С. И. Горбовым.

Рассел [13] определил следующие величины коэффициентов линейного расширения циркония при температуре 25°:

$$6,15 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1} (\parallel \text{ оси } C),$$

$$5,69 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1} (\perp \text{ оси } C).$$

Эти значения определены с точностью 0,01%.

Цирконий со смешанной ориентировкой кристаллов при температуре 25° имеет коэффициент линейного расширения, равный $5,85 \cdot 10^{-6}$ град.

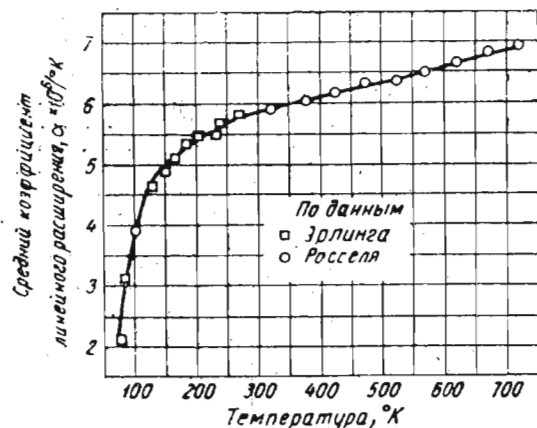


Рис. 3. Средние значения коэффициента линейного расширения циркония в зависимости от температуры по Расселю и Эрлингу

На рис. 3 изображен график зависимости среднего коэффициента линейного расширения α -циркония от температуры. При низких температурах α определены Эрлингом [14], при высоких — Расселем [13].

Температура плавления циркония. Температура плавления циркония с примесью гафния, согласно Барджерсу [10], равна $1830 \pm 40^\circ$, без примеси гафния, по данным Аденштадта [7], равна 1845° . Как сообщают Диардорфф и Хейс [15], ими точно была определена температура плавления циркония, оказавшаяся равной $1855 \pm 15^\circ$. Воспроизводимость их результатов составляла $\pm 3^\circ$. Кубашевский и Эванс [16] для температур плавления циркония приводят число 1852° .

Давление насыщенного пара циркония. В сборнике под редакцией Куилла [17] приводятся следующие сгла-

женные значения давления пара циркония в интервале температур $2450-3850^\circ K$:

Температура, °K	2450	2700	3000	3850
Парциальное давление, ат	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	1

Согласно Скиннеру и др. [18] давление пара циркония имеет температурную зависимость, выраженную следующим уравнением:

$$\lg P (\text{ат}) = -\frac{31066}{T} + 7,3351 - 2,415 \cdot 10^{-4} T.$$

Температура кипения циркония согласно Куиллу [17] соответствует 3577° .

Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Теплоемкость циркония. По данным Бардферса [10] и Скуира и Кауфмана [19] удельная теплоемкость циркония при комнатной температуре составляет $0,067 \pm 0,001 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$.

По данным Аденштадта [7] удельная теплоемкость циркония без примеси гафния равна $0,0693 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ в интервале температур от 25 до 100° .

Зависимость удельной теплоемкости от температуры изучали Скуир и Кауфман [19]. Результаты их исследований показаны на рис. 4.

Величины атомной теплоемкости циркония по данным Булгера [8] и Тодда [20] различаются на 1%. Тодд указывает, что увеличение атомной теплоемкости на 1% обусловлено влиянием примеси гафния. Величина атомной теплоемкости циркония с молекулярным весом 91,22 приведена в табл. 171.

Согласно Колски и Гиллесу [21], атомная теплоемкость газообразного циркония при некоторых температурах имеет следующие значения:

T, °K	10	100	298,16	1000	3000	8000
C _p , кал/г-атом-град	4,96798	5,01913	6,36770	6,12090	7,75086	9,31083

* Для всех промежуточных температур значения теплоемкостей приводятся в конце главы в сводной таблице термодинамических констант.

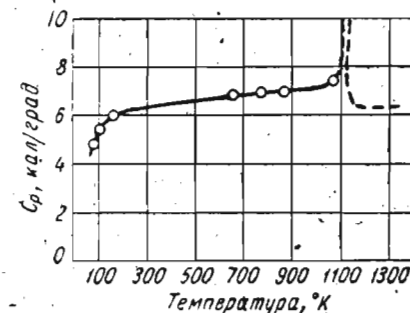


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости циркония от температуры

Таблица 171
АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ [8, 20]

T, °K	C _P кал/г-атом·град	T, °K	C _P кал/г-атом·град	T, °K	C _P кал/г-атом·град
53,2	2,408	115,0	4,796	216,4	5,861
56,8	2,640	124,1	4,971	226,2	5,905
60,8	2,873	135,1	5,172	236,4	5,948
65,6	3,134	146,2	5,293	246,0	5,981
70,6	3,383	156,0	5,409	256,7	6,024
75,4	3,609	166,1	5,510	266,4	6,083
79,8	3,789	176,0	5,606	276,4	6,127
84,1	3,945	186,2	5,672	286,6	6,149
94,9	4,296	196,1	5,737	296,8	6,168
104,5	4,562	206,3	5,802	298,16	6,186

Тодд [20] опубликовал данные о мольной теплоемкости циркония с поправкой на содержание 2,15% (вес.) Ni. Скинер и Джонстон [93] измерили теплоемкости более чистого циркония, не содержащего водород в интервале температур 14—300° K.

Металл содержал следующие примеси в % (атомн.): 0,025 HF; 0,67 Fe; 0,15 C; 0,026 N₂; 0,082 других примесей. Значения теплоемкостей, определенные этими авторами, сведены в табл. 172.

Таблица 172
АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ
ПО СКИНЕРУ И ДЖОНСТОНУ [93]

T, °K	C _P кал/г-атом·град	T, °K	C _P кал/г-атом·град	T, °K	C _P кал/г-атом·град
14	0,09	125	4,986	250	5,918
25	0,489	150	5,299	275	5,981
50	2,212	175	5,525	298,16	6,012
75	3,609	200	5,691	300	6,014
100	4,46	225	5,824		

Зависимость атомной теплоемкости (кал/г-атом·град) от температуры по Келли [22] выражается уравнением:

$$C_P = 4,26 + 4,14 \cdot 10^{-3} T + 0,56 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

в интервале 298—900° K.

По этому уравнению C_P имеет следующие значения:

Температура, °C	25	200	400	600
C _P , кал/г-атом·град	6,122	6,47	7,163	8,596

Рутковским [23] была выведена формула:

$$C_P = 5,17 + 6,239 \cdot 10^{-3} T - 1,621 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

которой можно пользоваться до 500° K.

По этому уравнению C_P может принимать следующие значения:

T, °C	25	200	400
C _P , кал/г-атом·град	5,24	7,4	9,37

Кингом и Кулиным [24] для атомной теплоемкости циркония в интервале 298—1135° K даны следующие уравнения: для α-Zr

$$C_P = 6,83 + 1,12 \cdot 10^{-3} T - 0,87 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

По этому уравнению были определены следующие значения C_P:

T, °C	25	500	800
C _P , кал/г-атом·град	6,706	7,537	7,95

Для β-Zr (в интервале 1135—1400° K) C_P = 7,27.

Точность первого и второго уравнений 2%.

Для металлургических расчетов можно рекомендовать уравнение Келли [22].

В новейшей работе Бурк с сотрудниками [25] измерили и рассчитали атомные теплоемкости в интервале 20—200° K (табл. 173).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЦИРКОНИЯ [25] Таблица 173

T, °K	C _P кал/г-атом·град	C _V кал/г-атом·град	T, °K	C _P кал/г-атом·град	C _V кал/г-атом·град	T, °K	C _P кал/г-атом·град	C _V кал/г-атом·град
20	0,2441	0,2441	85	4,028	—	145	5,240	—
25	0,4836	0,4836	90	4,202	4,199	150	5,305	—
30	0,7888	0,7888	95	4,352	—	155	5,376	—
35	1,136	1,136	100	4,498	4,494	160	5,447	5,437
40	1,502	1,502	105	4,610	—	165	5,517	—
45	1,850	1,805	110	4,709	4,704	170	5,573	—
50	2,183	2,182	115	4,808	—	175	5,625	—
55	2,512	2,511	120	4,892	4,887	180	5,667	5,656
60	2,822	2,821	125	4,972	—	185	5,695	—
65	3,103	3,102	130	5,038	—	190	5,714	—
70	3,371	3,370	135	5,103	—	195	5,737	—
75	3,610	—	140	5,174	5,467	200	5,751	5,733
80	3,831	3,829						

Примечание. До 100° K точность измерений ±1%, выше 100° K точность лежит в пределах ±5%.

Теплота превращения циркония. Кинг и Кулин [24] для превращения циркония при 625° нашли $L_{пр} = 0,92 \pm 0,1$ ккал/моль.

Теплота плавления циркония. Теплота плавления, рекомендованная Кубашевским и Эвансом [16], равна:

$$L_{пл} = 4,8 \pm 2,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

По Куиллу [17] $L_{пл} = 5,5$ ккал/г-атом. Последняя величина, по мнению Миллера, вызывает сомнение.

Теплота испарения циркония. Скрытая теплота испарения по Куиллу [17] составляет 120 ккал/моль, по данным Скиннера и др. [18] она составляет $142,15 \pm 0,35$ ккал/г-атом.

Энтальпия и энтропия циркония, функции Φ' и Φ''

Энтальпия циркония. Величины $H_T - H_0^0 = \int_0^T C_p dT$, основанные на опытной кривой теплоемкости твердого циркония, были вычислены в работе Кинга и Кулина [24]. Их данные приведены в табл. 174.

Таблица 174
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ [24]

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ кал/г-атом
390,3	605	968,5	4845	1165,8	7115
400	665	1000	5095	1182,1	7355
477,5	1195	1073,7	5680	1200	7560
500	1350	1082,0	5795	1208,3	7620
585,6	1970	1098,4	5855	1231,1	7790
600	2065	1100	5890	1253,0	7940
694,6	2775	1104,4	5925	1294,0	8260
700	2800	1124,7	6160	1300	8290
780,4	3400	1135 (α)	6170	1335,0	8530
800	3550	1135 (β)	7090	1371,0	8925
877,3	4140	1147,5	6685	1400	9015
900	4315				

Таблица 175
ЭНТАЛЬПИЯ ЦИРКОНИЯ ПО СКИННЕРУ И ДЖОНСТОНУ [93]

$T, ^\circ K$	$H_T - H_0^0$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T - H_0^0$ кал/г-атом	$T, ^\circ K$	$H_T - H_0^0$ кал/г-атом
14	0,31	125	330,5	250	1025,6
25	3,16	150	459,3	275	1174,5
50	36,0	175	594,8	298,16	1313,3
75	110,2	200	735,1	300	1324,4
100	211,7	225	879,1		

Скиннер и Джонстон [93] вычислили величины энтальпии также из опытных величин теплоемкости твердого циркония в интервале 14—300° К (табл. 175).

Яффе и Кэмпбелл [26] вычислили величины энтальпий, приведенных к 0° в интервале 100—600° С для твердого циркония:

$T, ^\circ C$	100	200	300	400	500	600
$H_T - H_{273}^0$, кал/г-атом	5,0	12,0	19,2	26,9	35,0	43,5

Калски и Гиллес [21] определили энтальпию газообразного циркония:

$T, ^\circ K$	10	100	298,16	1000	3000	8000
$H_T - H_0^0$, кал/г-атом	49,6798	497,421	1629,07	6100,53	20056,5	65172,3

Энтальпия твердого циркония была определена Келли [22]:

$T, ^\circ K$	400	500	600	700	800	900
$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом	625	1270	1940	2650	3400	4180

Значения энтальпий по Келли [22] охвачены уравнением:

$$H_T - H_{298}^0 = 4,26T + 2,07 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,56 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 1266.$$

в интервале 298—900° К с точностью до 3%.

По этому уравнению:

$T, ^\circ K$	500	700	900
$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом	1270	2655	4202

Энтропия циркония. Стандартная энтропия циркония по данным различных авторов представлена в табл. 176.

Таблица 176
СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

Энтропия S_{298}^0 кал/г-атом-град	Год	Автор
<i>Твердый цирконий</i>		
$9,5 \pm 0,6$	1917	Льюис и Гибсон [27]
$9,18 \pm 0,08$ при 25°	1949	Булгер [8]
$9,28 \pm 0,08$	1950	Тодд [20]
9,29	1951	Скиннер и Джонстон [93]
$9,3 \pm 0,1$	1951	Кубашевский и Эванс [16]
<i>Газообразный цирконий</i>		
$43,33 \pm 0,1$	1932	Бачер и Гоудсмит [28]
$43,32 \pm 0,01$	1950	Келли [29]

Из этой таблицы можно рекомендовать данные Кубашевско-го и Эванса, взятые ими у Тодда [20].

Скиннер и Джонстон [93] вычислили значения энтропии из опытных величин теплоемкости для интервала температур 14—300° К. Их данные приведены в табл. 177.

Таблица 177
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ ПО ДАННЫМ СКИННЕРА И ДЖОНСТОНА [93]

T, °K	S_T^0 кал/г-атом-град	T, °K	S_T^0 кал/г-атом-град	T, °K	S_T^0 кал/г-атом-град
14*	0,030	125	4,421	250	8,240
25	0,169	150	5,359	275	8,807
50	1,016	175	6,139	298,16	9,292
75	2,200	200	6,942	300	9,014
100	3,362	225	7,621		

* Экстраполяция по закону Дебая ниже 14° К дала значение энтропии 0,03 кал/моль-град.

В табл. 178 показано изменение энтропии циркония в пределах от 400 до 1400° К [24].

8
Таблица 178
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ЦИРКОНИЯ ПО ДАННЫМ КУЛИНА И КИНГА [24]

T, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/г-атом × град	T, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/г-атом × град	T, °K	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/г-атом × град
400	1,91	900	7,78	1135 (β)	10,42
500	3,44	1000	8,60	1200	10,82
600	4,74	1100	9,36	1300	11,40
700	5,88	1135 (α)	9,61	1400	11,94
800	6,88				

Ниже показано изменение энтропии циркония в зависимости от температуры по данным Келли [22]:

T, °K	400	500	600	700	800	900
$S_T - S_{298}^0$, кал/г-атом-град	1,8	3,24	4,46	5,56	6,56	7,47

Калски и Гиллес [21] приводят данные по энтропии для газообразного циркония:

T, °K	10	100	298,16	1000	3000	8000
S_T , кал/г-атом-град	25,7764	37,2226	43,3170	51,09	58,584	67,2918

Приведенные функции. Скиннер и Джонстон [93] из экспериментальных данных по теплоемкости рассчитали значения функции Φ' для интервала 14—300° К (табл. 179).

Значения функции Φ' и Φ'' для твердого и газообразного циркония при различных температурах приводятся в табл. 179—183.

Таблица 179
ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ Φ' ДЛЯ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ ПО ДАННЫМ СКИННЕРА И ДЖОНСТОНА [93]

T, °K	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}$ кал/г-атом-град	T, °K	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}$ кал/г-атом-град	T, °K	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}$ кал/г-атом-град
14	0,008	125	1,776	250	4,137
25	0,043	150	2,297	275	4,536
50	0,296	175	2,795	298,16	4,887
75	0,430	200	3,267	300	4,914
100	1,245	225	3,714		

Таблица 180
ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ Φ'' ДЛЯ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ ПО КУЛИНУ И КИНГУ [24]

T, °K	Φ'' кал/г-атом-град	T, °K	Φ'' кал/г-атом-град	T, °K	Φ'' кал/г-атом-град
400	9,53	800	11,72	1135 (α)	13,45
500	10,02	900	12,28	1135 (β)	13,45
600	10,50	1000	12,78	1200	13,8
700	11,16	1100	13,28	1300	14,3

Таблица 181
ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ Φ' ДЛЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ЦИРКОНИЯ ПО ДАННЫМ СКИННЕРА, ЭДВАРДСА И ДЖОНСТОНА [18] кал/г-атом-град

T, °K	Φ'		T, °K	Φ'		T, °K	Φ'	
	Zr (тв)	Zr (г)		Zr (тв)	Zr (г)		Zr (тв)	Zr (г)
1949	71,69	49,100	2007	17,94	49,285	2049	18,12	49,418
1980	17,82	49,200	2029	18,03	49,356	2054	18,14	49,434

Таблица 182

ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ Φ'
ДЛЯ ТВЕРДОГО ЦИРКОНИЯ, кал/г-атом-град

T, °K	Φ'	T, °K	Φ'	T, °K	Φ'
400	6,30	900	10,82	1135 (β)	12,30
500	7,40	1000	11,74	1200	12,71
600	8,39	1100	12,09	1300	13,29
700	9,29	1135 (α)	12,30	1400	13,54
800	10,08				

Таблица 183

ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ Φ''
ДЛЯ ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ЦИРКОНИЯ, кал/г-атом-град

T, °K	Φ'' (ТВ)	Φ'' (Г)	T, °K	Φ'' (ТВ)	Φ'' (Г)
1949	17,02	48,265	2029	17,38	48,556
1980	17,16	48,376	2049	17,78	48,623
2007	17,39	48,470	2054	17,50	48,641

В табл. 182 приводятся значения функции Φ' , вычисленные авторами по данным табл. 179 и 175 по уравнению:

$$\Phi' = \Phi'' - \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T} = \Phi'' - \frac{1313,3}{T}$$

Значения функции Φ'' для твердого и газообразного циркония рассчитаны авторами по данным табл. 180 и 184.

Таблица 184

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ,
ПРИМЕНЯЕМОГО ЗА ИДЕАЛЬНЫЙ ОДНОАТОМНЫЙ ГАЗ [21]

T, °K	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}$ кал/г-атом-град	$H_T^0 - H_0^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом-град	C_P кал/г-атом-град
10	20,8085	49,6798	25,7764	4,96798
20	24,2521	99,3595	29,2200	4,96798
30	26,2664	149,039	31,2343	4,96798
40	27,6956	198,719	32,6635	4,96798
50	28,8042	248,399	33,7721	4,96803

Продолжение табл. 184

T, °K	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}$ кал/г-атом-град	$H_T^0 - H_0^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом-град	C_P кал/г-атом-град
60	29,7100	298,081	34,6779	4,96857
70	30,4758	347,777	35,4440	4,97108
80	31,1393	397,518	36,1082	4,97826
90	31,7246	447,368	36,6953	4,99336
100	32,2485	487,421	37,2226	5,01913
110	32,7228	547,792	37,7027	5,05709
120	33,1565	598,604	38,1448	5,10735
130	33,5562	649,976	38,5559	5,16884
140	33,9272	702,012	38,9415	5,23973
150	34,2738	754,795	39,3057	5,31780
160	34,5992	808,385	39,6515	5,40017
170	34,9061	862,820	39,9815	5,48651
180	35,1970	918,118	40,2975	5,57317
190	35,4735	974,281	40,6012	5,65923
200	35,7372	1031,29	40,8936	5,74348
225	36,3489	1177,39	41,5817	5,94072
250	36,9043	1328,12	42,2168	6,11311
275	37,4144	1482,82	42,8064	6,25794
298,16	37,8533	1629,07	43,3170	6,36770
300	37,8869	1640,79	43,3562	6,37545
325	38,3276	1801,38	43,8703	6,46725
350	38,7409	1963,96	44,3522	6,53557
375	39,1303	2127,98	44,8048	6,58289
400	39,4984	2292,95	45,2307	6,61183
425	39,8475	2458,44	45,6320	6,62497
450	40,1795	2624,09	46,0107	6,62482
475	40,4959	2789,59	46,3687	6,61373
500	40,7981	2954,70	46,7074	6,59391
550	41,3642	3283,03	47,3333	6,53574
600	41,8856	3608,05	47,8990	6,46364
650	42,3683	3929,33	48,4133	6,38770
700	42,8171	4246,87	48,8840	6,31519
750	43,2362	4560,99	49,3175	6,25103
800	43,6290	4872,17	49,7192	6,19831
850	43,9984	5181,04	50,0937	6,15871
900	44,3469	5488,27	50,4449	6,13283
950	44,6766	5794,55	50,7761	6,12047
1000	44,9895	6100,53	51,0900	6,12090
1050	45,2872	6406,83	51,3889	6,13303
1100	45,5711	6714,00	51,6747	6,15551
1150	45,8425	7022,53	51,948	6,18692
1200	46,1024	7332,82	52,2131	6,22578
1250	46,3520	7645,21	52,4681	6,27065
1300	46,5920	7959,96	52,7150	6,32018
1350	46,8233	8277,29	52,9545	6,37314
1400	47,0464	8597,32	53,1873	6,42840
1450	47,2621	8920,15	53,4138	6,48491
1500	47,4708	9245,82	53,6346	6,54210
1550	47,6732	9574,35	53,8501	6,59902

Продолжение табл. 184

$T, ^\circ K$	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}$ кал/г-атом·град	$H_T^0 - H_0^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом·град	C_p кал/г-атом·град
1600	47,8695	9905,71	54,0605	6,65520
1650	48,0602	10239,9	54,2661	6,71022
1700	48,2457	10576,7	54,4672	6,76375
1750	48,4263	10916,2	54,6641	6,81588
1800	48,6023	11258,2	54,8568	6,86556
1850	48,7739	11602,7	55,0455	6,91365
1900	48,9414	11949,6	55,2305	6,95984
2000	49,2649	12650,0	55,5898	7,04680
2100	49,5743	13358,7	55,9355	7,12727
2200	49,8711	14075,2	56,2689	7,20246
2300	50,1563	14799,1	56,5906	7,27340
2400	50,4309	15529,9	56,9016	7,34230
2500	50,6958	16267,5	57,2027	7,40944
2600	50,9517	17011,8	57,4946	7,47612
2700	51,1993	17762,7	57,6680	7,54313
2800	51,4392	18520,4	58,0536	7,61104
2900	51,6720	19258,0	58,3219	7,68022
3000	51,8980	20056,5	58,5834	7,75078
3200	52,3317	21621,2	59,0883	7,89654
3400	52,7435	23215,4	59,5715	8,04696
3600	53,1358	24840,1	60,0358	8,19981
3800	53,5108	26495,3	60,4832	8,35219
4000	53,8703	28180,8	60,9154	8,50155
4200	54,2158	29895,4	61,3337	8,64399
4400	54,5486	31637,8	61,7389	8,77843
4600	54,8698	33406,1	62,1319	8,90265
4800	55,1804	35198,1	62,5132	9,01536
5000	55,4811	37011,4	63,8834	9,11571
5200	55,7728	38843,5	63,2426	9,20329
5400	56,0559	40691,9	63,5914	9,27796
5600	56,3311	42553,8	63,9300	9,33991
5800	56,5989	44427,0	64,2586	9,38951
6000	56,8595	46308,9	64,5776	9,42729
6200	57,1135	48197,2	64,8872	9,45388
6400	57,3612	50089,7	65,1876	9,46999
6600	57,6028	51984,5	65,4792	9,47637
6800	57,8386	53879,4	65,7620	9,47377
7000	58,0690	55773,5	66,0365	9,46295
7200	58,2940	57664,4	66,3029	9,44467
7400	58,5140	59550,9	66,5613	9,41964
7600	58,7291	61431,8	66,8121	9,38856
7800	58,9395	63305,9	67,0555	9,35208
8000	59,1453	65172,3	67,2918	9,31083

Колски и Гиллес [21] рассчитали изобарный потенциал, энтальпию, энтропию и теплоемкости газообразного циркония, представленного как идеальный одноатомный газ. Методы расчета взяты из Жакэ.

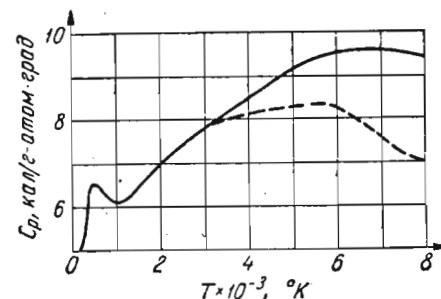


Рис. 5. Зависимость атомной теплоемкости газообразного циркония от температуры (по Колски и Гиллерсу)

На рис. 5 видно, что теплоемкость C_p циркония проходит через максимум около 435° K и минимум около 975° K.

§ 22. ОКИСЛЫ ЦИРКОНИЯ

Двуокись циркония ZrO_2 ($M = 123,21$)

Модификация ZrO_2 . Двуокись циркония ZrO_2 существует в трех кристаллографических формах: кубической [30], тетрагональной [31] и моноклинной [32].

Параметры решетки твердых растворов кислорода в цирконии, согласно Фасту [33], имеют значения, приведенные в табл. 185.

Температура превращения ZrO_2 . При нагревании ZrO_2 претерпевает полиморфное превращение из моноклинной модификации (имеет искаженную кубо-тетраэдрическую координацию $a = 5,21$; $b = 5,26$; $c = 5,37$ Å)

в тетрагональную в интервале 950—1150° [34]. Кубашевский и Эванс [16] и Бруер [35] для того же превращения дают температуру 1205° C.

Кислород, поглощенный цирконием (количество не указано) повышает температуру превращения $\alpha \rightarrow \beta$ до 1150° [30].

Таблица 185
ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zr-O$

Содержание кислорода, % (атомн.)	Параметры решетки, Å	
	a	c
Чистый	3,22	5,13
10	3,23	5,15
20	3,23	5,17
30	3,23	5,19

Согласно Де Буру и Фасту [36], кислород, поглощенный цирконием в количестве 10% (атомн.), повышает температуру превращения $\alpha \rightarrow \beta$ до 1800° К.

Температура плавления ZrO_2 . Келли [37] рекомендует 2988° К, Кубашевский и Эванс [16] не ниже 2700°, Бруер [35] $2960 \pm 25^\circ$ К.

Температура кипения ZrO_2 . Мотт [38] нашел точку кипения для ZrO_2 , равную 4570° К. Кубашевский и Эванс [16] приводят приближенное число 4300°.

Давление насыщенного пара ZrO_2 . Соси [39] рассчитал давление пара ZrO_2 , при 2073° К. Оно оказалось равным $1,5 \cdot 10^{-7}$ ат.

Таблица 186
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ZrO_2 ,
(Чупка, Берковиц и Ингрэм [40])

Окружающая среда	T, °К	Давление пара, ат
ZrO_2 в Ta	2421	$6,9 \cdot 10^{-8}$
ZrO_2 в Ta	2480	$5,9 \cdot 10^{-8}$
ZrO_2 в ThO_2	2331	$3,6 \cdot 10^{-8}$
ZrO_2 в тигле	2471	$1,4 \cdot 10^{-7}$
ZrO_2 (тв) в ZrO	2374	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Бруер [35] сообщает, что давление пара ZrO_2 при 2000° К равно 10^{-6} ат.

Чупка, Берковиц и Ингрэм [40] масс-спектрометрическим методом определили давление насыщенного пара твердого ZrO_2 и смеси порошков Zr и ZrO_2 . Данные авторов [40] приводятся в табл. 186.

Теплоемкость ZrO_2 . Теплоемкость твердой ZrO_2 при низких температурах по данным Келли [29] приводится ниже:

Температура, °К	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость, кал/моль·град	0,02*	0,18*	1,21	4,55	7,77	10,32	13,42

Зависимость теплоемкости ZrO_2 от температуры в интервале 273—1673° К выражается уравнением [29]:

$$C_p = 11,62 + 10,46 \cdot 10^{-3} T - 1,777 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Точность этого уравнения 5%.

Рассчитанные по этому уравнению значения теплоемкости даны ниже:

Температура, °К	298	500	1000	1500
C_p , кал/моль·град	12,7	15,14	21,903	27,3

В интервале 298—1100° К теплоемкость ZrO_2 выражается уравнением [22]:

$$C_p = 17,80 - 4,00 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

* Экстраполяция

Рассчитанные по этому уравнению значения теплоемкости приведены ниже:

Температура, °К	298	500	1000
C_p , кал/моль·град	13,36	16,2	17,4

По данным Кинга и Кулина [24] теплоемкость твердого ZrO_2 в интервале 298—1478° К охватывается уравнением:

$$C_p = 16,64 + 1,80 \cdot 10^{-3} T - 3,36 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения теплоемкости ZrO_2 даны ниже:

Температура, °К	298	500	1000	1400
C_p , кал/моль·град	13,45	16,196	18,104	19,01

Теплоемкость твердого β - ZrO_2 в интервале 1478—1850° К равна $C_p = 17,80$ кал/моль·град.

Точность первого и второго уравнений 2%.

Теплота плавления ZrO_2 . Жирнова [41], изучавшая систему ZrO_2 — SiO_2 определила теплоту плавления ZrO_2 , которая оказалась равной 20100 кал/моль.

Согласно данным Эберта и Коона [37], изучавшим систему ZrO_2 — MgO теплота плавления ZrO_2 составляет 21000 кал/моль. Келли [37] предлагает среднюю из этих величин 20800 кал/моль.

Теплота превращения ZrO_2 . По данным Кинга и Кулина [24], теплота превращения ZrO_2 равна $L_{пр} = 1,42 \pm \pm 0,1$ ккал/моль.

Энтальпия плавления ZrO_2 . По данным Келли [37], энтальпия плавления ZrO_2 равна $\Delta S_{пл} = 6,95$ кал/моль·град.

Энтальпия превращения ZrO_2 . По данным Кинга и Кулина [24], энтальпия превращения ZrO_2 равна 1,2 э. е.

Энтальпия ZrO_2 . Величины энтальпий для моноклинной ZrO_2 в зависимости от температуры представлены в табл. 187 [42, 22].

Данные по теплосодержанию ZrO_2 (табл. 187 в интервале 298—1100° К) охвачены уравнением:

$$H_T - H_{298}^0 = 17,80T + 4,00 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 6,649,$$

точность которого составляет 3%.

Таблица 187
ЭНТАЛЬПИЯ ZrO_2 ПО КЕЛЛИ
[42, 22]

T, °К	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	T, °К	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль
[42]		[22]	
373,1	1325	400	1470
473,1	3020	500	3040
573,1	4640	600	4690
673,1	6340	700	6360
873,1	10080	800	8050
1073,1	14400	900	9780
1273,1	19200	1000	11540
1473,1	24510	1100	13350

Рассчитанные по этому уравнению значения энтальпии ZrO_2 при трех температурах даны ниже:

Температура, °К	298	500	1000
$H_T - H_{298}^0$, кал/моль	24,3	3051	11551

Энтропия ZrO_2 . Келли [43] приводит следующие значения энтропии ZrO_2 : $S_{50}^0 = 0,44$ (экстраполяция), $S_{298}^0 - S_{50}^0 = 11,68$ (измерено), $S_{298}^0 = 12,12 \pm 0,08$ кал/моль·град (вычислено).

Кубашевский и Эванс [16] ссылаясь на Келли [44], рекомендуют значение энтропии ZrO_2 , равное $S_{298}^0 = 12,03 \pm 0,1$ кал/моль·град.

Ниже приводится изменение энтропии твердой ZrO_2 по Келли [22]:

Температура, °К	400	500	600	700	800	900	1000	1100
$S_T^0 - S_{298}^0$, кал/моль·град . .	4,23	7,73	10,74	13,31	15,56	17,60	19,46	21,18

Теплота образования ZrO_2 . В табл. 188 приводятся результаты определения теплоты образования ZrO_2 различными авторами.

Таблица 188

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
264,6 \pm 0,2	1931	Роз и Бекер	[45]
258,5 \pm 1,0	1954	Кубашевский и Эванс	[16]
261,5 \pm 0,2	1936	Де Бур и Фаст	[36]
261,5	1954	Хемфри	[46]
258,8 и 258,1	1934	Нейман с сотр.	[47]
256,1	1930	Сивертс	[48]
259,0 \pm 1,5	Средний результат последних трех определений		

Последние три работы проводились с йодидным цирконием. По Бруеру [35] $\Delta H_{298}^0 = -261,8 \pm 0,2$.

Кулин [91] рекомендует пользоваться данными для теплоты и изобарного потенциала образования ZrO_2 , приведенными в табл. 189.

Данные табл. 189 могут быть подсчитаны по следующей формуле:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 - aT - b10^{-3}T^2 + 2c10^5T^{-1}, \quad (1)$$

Таблица 189

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ ZrO_2 (α , β)

T, °К	$-\Delta H_T^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_T^0$ ккал/моль	T, °К	$-\Delta H_T^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_T^0$ ккал/моль
298,16	261,500 (± 200)	247,750	1200	260,750	207,150
400	261,400	245,050	1300	260,500	202,700
500	261,250	238,450	1400	260,200	198,250
600	261,100	233,900	1478 (α)	260,000	194,250
700	260,900	229,400	1478 (β)	258,550	194,850 (α)
800	260,700	224,950	1500	258,500	194,850 (β)
900	260,500	220,450	1600	258,350	193,850
1000	260,300	216,050	1700	258,200	189,550
1100	260,100	211,600	1800	258,000	185,300
1135 (α)	260,000	210,050	1900	257,850	181,000
1135 (β)	260,950	210,050	2000	257,700	176,700
					172,450

в результате интегрирования которой получим:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_0 + 2,303aT \lg T + b \cdot 10^{-3}T^2 + c10^5T^{-1} + IT. \quad (2)$$

Приведенная ниже табл. 190, предложенная Кулиным [91], содержит коэффициенты для нахождения изобарного потенциала образования ZrO_2 по уравнению (2) и соответственно теплоту образования по уравнению (1).

Таблица 190

КОЭФИЦИЕНТЫ В УРАВНЕНИЯХ (1) И (2)

для расчета величины ΔZ_T^0 и ΔH_T^0 [91]

Реакция	Температурный интервал	$-\Delta H_0$	2,303 a	b	c	I
$Zr(\alpha) + O_2(g) = ZrO_2(\alpha)$	298—1135° К	262,980	-6,10	+16	+1,045	+65
$Zr(\beta) + O_2(g) = ZrO_2(\alpha)$	1135—1478° К	264,190	-5,09	-40	+1,48	+63
$Zr(\beta) + O_2(g) = ZrO_2(\beta)$	1478—2000° К	262,290	-7,76	+50	-20	+69

Этот же автор [91] предлагает для упрощения пользования линейное уравнение изобарного потенциала, так как при повышении температуры величина изобарного потенциала приближается к постоянной величине. Поэтому автор [91] считает, что уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = A + BT$$

может дать приблизительное представление о ΔZ_T^0 .

В табл. 191 указаны константы A и B для вычисления изобарного потенциала образования окисных соединений в линейной форме.

Таблица 191

КОНСТАНТЫ В ЛИНЕЙНОМ УРАВНЕНИИ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА [91]

Реакция	Температурный интервал	A	B
$Zr(\alpha) + O_2(g) = ZrO_2(\alpha)$	298—1135° K	—261,030	+45,01
$Zr(\beta) + O_2(g) = ZrO_2(\alpha)$	1135—1478° K	—260,430	+44,40
$Zr(\beta) + O_2(g) = ZrO_2(\beta)$	1478—2000° K	—258,170	+42,87

Это упрощенное уравнение является эмпирическим и имеет тот недостаток, что не дает возможности вывести величины теплоты или энтропии образования для различных температур.

Энтропия образования ZrO_2 . Энтропия образования ZrO_2 , рекомендуемая Келли [49], составляет

$$\Delta S_{298}^\circ = -41,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтропия образования ZrO_2 по Бруеру [35] равна $\Delta S_{298}^\circ = -23,1$. Кубашевский и Денч [50] для энтропии образования ZrO_2 предлагают $\Delta S_{298}^\circ = -45 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

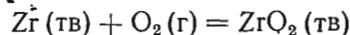
Изобарный потенциал образования ZrO_2 . Изобарный потенциал образования ZrO_2 составляет:

$$\Delta Z_{298}^\circ = -252,14 \text{ ккал/моль [49];}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -248,0 \text{ ккал/моль [35];}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -247,7 \pm 0,2 \text{ ккал/моль [46].}$$

Температурная зависимость изобарного потенциала образования по реакции:



в интервале 298—2000° K выражается уравнением [51]:

$$\Delta Z_T^\circ = -260\,300 - 10,15T \lg T + 77,1T.$$

Точность уравнения $\pm 10 \text{ ккал.}$ По этому уравнению были рассчитаны следующие значения ΔZ_T° образования ZrO_2 :

Температура, °K	298	500	1000	2000
ΔZ_T° , ккал/моль	—245,6	—235,4	—213,65	—176,5

Возгонка ZrO_2 . Чупка, Берковиц и Ингрэн [40] масс-спектрометрическим методом определяли теплоту возгонки образцов

ZrO_2 . В камеру помещали либо твердую ZrO_2 (тв), либо смесь порошков Zr и ZrO_2 . Камера была сделана первоначально из тантала, куда помещали ториевый тигель, а затем использовали тигель из ZrO_2 . Температура измерялась с помощью оптического пирометра.

Данные Чупка с сотрудниками [40] для расчета некоторых термодинамических величин для ZrO и ZrO_2 приведены в табл. 192.

Результаты расчетов приведены в табл. 193.

Таблица 192

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ZrO и ZrO_2 ,
ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ АБСОЛЮТНОГО ДАВЛЕНИЯ [40]

Исходное вещество и материал прибора	T , °K	P , ат	ΔZ_T^0 ккал/моль	ΔS_T^0 э. е.	$L_{\text{возг}}$ ккал/моль
ZrO ; $Zr + ZrO_2$ в Та	2173	$6,6 \cdot 10^{-7}$	61,4	39,0	146,1
	2124	$2,33 \cdot 10^{-7}$	64,4	39,1	147,4
	2322	$1,86 \cdot 10^{-5}$	50,2	38,8	140,3
	2137	$7,45 \cdot 10^{-7}$	59,9	39,1	143,5
	Средн.				144,3
ZrO_2 ; ZrO_2 в Та ZrO_2 в Та $Zr + ZrO_2$ в Та ZrO_2 в ThO_2 $Zr + ZrO_2$ в Та ZrO_2 (тигель) ZrO_2 в ZrO_2 (тигель)	2421	$6,9 \cdot 10^{-8}$	79,3	37,9	171,1
	2480	$5,9 \cdot 10^{-8}$	82,0	37,8	175,7
	2416	$4,8 \cdot 10^{-8}$	80,9	37,9	172,5
	2331	$3,6 \cdot 10^{-8}$	79,4	38,0	168,0
	2340	$2,1 \cdot 10^{-7}$	71,5	38,0	160,4
	2471	$1,4 \cdot 10^{-7}$	77,5	37,8	170,9
	2374	$1,4 \cdot 10^{-7}$	74,4	37,9	164,4
Средн.					169,0

Таблица 193

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ZrO_2 ,
ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ РАСЧЕТА С ПОМОЩЬЮ КРИВОЙ [40]

Окружающая среда	Температура °K	$L_{\text{возг}}$, ккал/моль
ZrO_2 ; ZrO_2 в ThO_2 ZrO_2 (тигель) ZrO_2 (тигель) ZrO_2 в ZrO_2 (тигель)	2245—2504	169,5
	2250—2450	172,0
	2200—2430	169,5
	2200—2430	173,7

§ 23. ГАЛОГЕНИДЫ ЦИРКОНИЯ

Четырехфтористый цирконий ZrF_4 ($M = 167,22$)

Кристаллическая структура. Кристаллическую структуру ZrF_4 изучали Хретъен и Индран [52]. Они нашли на рентгенограмме ZrF_4 очень четкое расщепление линий при $405 \pm 5^\circ$, что указывает на присутствие в нем двух различных кристаллических форм α и β . α - ZrF_4 при температуре 405° переходит в β - ZrF_4 .

Давление насыщенного пара ZrF_4 . Сенс с сотрудниками [53] определили давление насыщенного пара ZrF_4 в температурном интервале 688 — 826° и нашли, что оно подчиняется уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 15,2206 - \frac{12\,146,2}{T}$$

По этому уравнению P может принимать следующие значения:

Температура, $^\circ\text{K}$	1000	1050	1100
P , мм рт. ст.	11,86	44,76	151,4

Согласно Фишеру [54] давление насыщенного пара ZrF_4 в интервале 910 — 1178° подчиняется уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11420 \cdot T^{-1} + 12,57$$

По этому уравнению P может принимать следующие значения:

Температура, $^\circ\text{K}$	1200	1300	1400
P , мм рт. ст.	$11,75 \cdot 10^2$	$58,88 \cdot 10^2$	$23,44 \cdot 10^3$

Позднее Сенс с сотрудниками [55] методом «переноса» определили давление насыщенного пара ZrF_4 при температуре 616 — 881° (табл. 194) и нашли, что оно подчиняется уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -13,3995 + \frac{12\,376}{T}$$

По этому уравнению P может принимать следующие значения:

Температура, $^\circ\text{K}$	1000	1050	1100
P , мм рт. ст.	10,54	40,64	140,9

Температура кипения ZrF_4 . Температура кипения, найденная экстраполяцией [55], оказалась равной 902° .

Температура возгонки ZrF_4 . Сенс с сотрудниками [55] путем экстраполяции нашли температуру возгонки ZrF_4 ,

которая оказалась равной 903° . Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют температуру возгонки 907° .

Теплота возгонки ZrF_4 . По Кубашевскому и Эвансу [16] теплота возгонки ZrF_4 равна $52,3$ ккал/моль при температуре 907° . Сенс с сотрудниками [53] нашли для теплоты возгонки значение $55,55$ ккал/моль. Позднее те же авторы [55] рекомендовали значение $56,63 \pm 0,04$ ккал/моль при температуре 903° .

Таблица 194
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ZrF_4 [55]

T , $^\circ\text{C}$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.		T , $^\circ\text{C}$	Давление насыщенного пара мм рт. ст.	
	наблюдаемое	расчетное		наблюдаемое	расчетное
616,6	0,310	0,310	856,9	284	281,0
651,9	1,053	1,051	872,0	389	392
652,3	1,064	1,065	872,6	392	397
676,4	2,29	2,33	873,6	413	405
713,3	7,24	7,15	873,9	401	408
757,1	24,4	24,4	876,1	404	428
798,0	70,0	70,2	880,8	470	473
838,3	186,6	184,1			

Четыреххлористый цирконий $ZrCl_4$ ($M = 233,048$)

Кристаллическая структура $ZrCl_4$. Твердый $ZrCl_4$ имеет кристаллическую решетку типа SnJ_4 с постоянной решетки $10,32 \text{ \AA}$ [56].

Строение молекулы $ZrCl_4$. Согласно Листеру и Саттону [57] расстояние между атомами циркония и хлора в $ZrCl_4$ составляет $2,33 \pm 0,05 \text{ \AA}$ с углом между связями $109^\circ 28'$.

Температура плавления $ZrCl_4$. Палко с сотрудниками [60] нашли для $ZrCl_4$ температуру плавления 437°C . Келли [58] рекомендует 710°K , Кубашевский и Эванс [16] 437° .

Температура возгонки $ZrCl_4$. Келли [58] рекомендует для температуры возгонки пользоваться величиной 604°K . Кубашевский и Эванс [16] 331° .

Давление насыщенного пара $ZrCl_4$. Давление насыщенного пара твердого $ZrCl_4$ приводится [58] ниже:

Температура, $^\circ\text{K}$	426,5	459,5	498,5	546	567,5	585,5	604
Давление насыщенного пара, атм	0,031	0,021	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0

Этим же автором для температуры 298 — 604°K было выведено уравнение:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -6690 \cdot T^{-1} - 1,61 \lg T - 1,78 \cdot 10^{-3} T + 19,35$$

По этому уравнению P может принимать следующие значения:

Температура, °K	298	400	500	600
P , мм рт. ст.	0,056	0,033	8,128	648,6

Палко с сотрудниками [60] приводят уравнение давления насыщенного пара в интервале 480—689° K, найденное методом наименьших квадратов как для твердого, так и для жидкого $ZrCl_4$.

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -5400T^{-1} + 11,766.$$

По этому уравнению P может принимать значения:

Температура, °K	500	600	650
P , мм рт. ст.	11,64	583,4	2924,0

Для 710—741° K

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -3427T^{-1} + 9,088.$$

По этому уравнению P может принимать значения:

Температура, °K	710	730	740
P , мм рт. ст.	$1,811 \cdot 10^4$	$2,443 \cdot 10^4$	$2,742 \cdot 10^4$

Теплоемкость $ZrCl_4$. Теплоемкость твердого $ZrCl_4$ при низких температурах имеет следующие значения [29]:

Температура, °K	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость, кал/моль·град	1,00*	4,68*	10,70	18,59	23,23	25,89	28,65

Уравнение теплоемкости для $ZrCl_4$ (тв) в интервале 50—500° K по Келли [29] имеет вид:

$$C_p = 25,2 + 16,3 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

По этому уравнению C_p может принимать следующие значения:

Температура, °K	50	100	150	200
C_p , кал/моль·град	26,46	26,83	27,64	28,46
Температура, °K	300	400	500	
C_p , кал/моль·град	30,08	31,7	33,35	

и для 298—550° K

$$C_p = 32,85 - 3,82 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Ниже приведены значения C_p , рассчитанные по этому уравнению:

Температура, °K	298	400	500	550
C_p , кал/моль·град	28,53	30,47	31,32	31,57

Для $ZrCl_4$ (г) $C_p = 22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$

* Экстраполяция.

Кингом и Кулином [24] выведено уравнение

$$C_p = 31,92 - 2,91 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ (2\%, 298°K — температура возгонки)}.$$

По этому уравнению C_p может принимать следующие значения:

Температура, °K	298	400	500	600
C_p , кал/моль·град	28,50	30,10	30,755	31,11

Теплота плавления $ZrCl_4$. Кубашевский и Эванс [16] приводят для теплоты плавления значение, равное $L_{пл} = 5,7 \text{ ккал/моль}.$

Из данных по давлению насыщенного пара Палко с сотрудниками [60] вычислили теплоту плавления для $ZrCl_4$ (по разности теплот возгонки и испарения): $L_{пл} = 9,0 \pm 0,9 \text{ ккал/моль}$ (точность 15%).

Изменение теплоемкости при возгонке $ZrCl_4$ выражается уравнением

$$\Delta C_p = -3,2 - 16,3 \cdot 10^{-3} T' \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [58].$$

Теплота возгонки $ZrCl_4$. При 331° теплота возгонки $ZrCl_4$ составляет $25,3 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$ [16].

Палко с сотрудниками [60] нашли для теплоты возгонки значение $24,7 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}.$

По Келли [58] теплота возгонки $ZrCl_4$ как функция абсолютной температуры, выражается уравнением:

$$L_{возг} = 30200 - 3,2T - 8,15 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ кал/моль},$$

откуда найдены $L_{298} = 28552 \text{ кал/моль}$ и $L_{604} = 25294 \text{ кал/моль}.$

Энтальпия возгонки $ZrCl_4$. Энтальпия возгонки $ZrCl_4$ равна $\Delta S_{604}^0 = 41,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [58] и $\Delta S_{298}^0 = 49,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [29].

Изобарный потенциал возгонки $ZrCl_4$. Для определения изобарного потенциала возгонки Келли [58] дает уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = 30200 + 7,37T \lg T + 8,15 \cdot 10^{-3} T^2 - 75,39T,$$

откуда $\Delta Z_{298}^0 = 13886 \text{ кал/моль}.$

Энтальпия $ZrCl_4$. Значения энтальпии твердого четыреххлористого циркония приводятся ниже:

Температура, °C	350	400	450	500	550
$H_T^0 - H_{298}^0$, кал/моль	1550	3065	4585	6105	7625

Они охватываются уравнением:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 32,85T + 3,82 \cdot 10^5 T^{-1} - 11\,706 \text{ кал/моль.}$$

Точность 2%, температура 350—550° К.

По этому уравнению вычислены следующие значения энтальпии:

Температура, °К	400	500	550
$H_T^0 - H_{298}^0$, кал/моль	2399	5483	7089

Энтропия $ZrCl_4$. Келли [29] из данных теплоемкостей $ZrCl_4$, определенных Тоддом [61] при 52—297° К, вычислил значения энтропии: $S_{51}^0 = 8,12$ (экстраполяция), $S_{298}^0 - S_{51}^0 = 36,39$ (измерено) и $S_{298}^0 = 44,5 \pm \text{кал/моль} \cdot \text{град}$ (вычислено).

Сложив последнюю величину с величиной энтропии возгонки твердого $ZrCl_4$: $\Delta S_{298}^0 = 49,1$, получим энтропию газообразного $ZrCl_4$: $S_{298}^0 = 93,6 \pm 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Изменение энтропии твердого $ZrCl_4$ с температурой приведено ниже [22]:

Температура, °К	350	400	450	500	550
$S_T^0 - S_{298}^0$, кал/моль·град	480	884	1242	1562	1852

Теплота образования $ZrCl_4$. Гросс с сотрудниками [62] нашли экспериментально, что теплота образования $ZrCl_4$ из металлического циркония и жидкого хлора составляет при 25° С — 225,89 ккал/моль. Использование этой величины авторами при расчетах стандартной теплоты образования привело к значению — 234,7 ккал/моль. Как было установлено, общая ошибка результата не превышала 0,4 ккал/моль.

Симонсон с сотрудниками [64] определили теплоту образования $ZrCl_4$ посредством прямого хлорирования металла в эмалированной калориметрической бомбе. Они получили величину: $\Delta H_{298}^0 = -231,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$.

Быховский и Россини [63] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -230 \text{ ккал/моль}$.

Четырехбромистый цирконий $ZrBr_4$ ($M=410,884$)

Температура плавления $ZrBr_4$. По Ральфу и Фишеру [59] температура плавления $ZrBr_4$ равна 727° К. Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют 450°.

Температура возгонки $ZrBr_4$. Температура возгонки $ZrBr_4$ при нормальном давлении равна 630° К [58]. Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют значение 357°.

Давление насыщенного пара $ZrBr_4$. Ральф и Фишер [59] изучали давление пара твердого четырехбромистого циркония. Они указывают, что $ZrBr_4$ возгоняется с образованием газообразного $ZrBr_4$.

Давление насыщенного пара $ZrBr_4$ по Ральфу и Фишеру [59] показано ниже:

Температура, °К	442,0	476,5	517,5	568	590,5	609,5	630
Давление насыщенного пара, атм	0,031	0,021	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0

В интервале от 298° К до температуры возгонки эти значения давления насыщенного пара $ZrBr_4$ охвачены уравнением [58]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{6780}{T} - 1,76 \lg T - 1,65 \cdot 10^{-3} T + 19,60.$$

По этому уравнению P принимает следующие значения:

Температура, °К	298	400	500	600
P , мм рт. ст.	0,037	0,0275	3,388	263

Теплоемкость $ZrBr_4$. По Келли [58] теплоемкость твердого $ZrBr_4$ (тв) выражается уравнением:

$$C_p = 25,5 + 15,1 \cdot 10^{-3} T \text{ (5\%, 298° К — температура сублимации).}$$

По этому уравнению были рассчитаны значения C_p , которые приведены ниже:

Температура, °К	298	400	500	600
C_p , кал/моль·град	29,9	31,54	33,05	34,55

Теплоемкость $ZrBr_4$ (г) принят аравной $C_p = 22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Возгонка $ZrBr_4$. Изменение теплоемкости при возгонке подчиняется уравнению [58]

$$\Delta C_p = -3,5 - 15,1 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота возгонки $ZrBr_4$. Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют для теплоты возгонки два значения:

при 357° С $L_{\text{возг}} = 25,8 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$,

при 25° С $L_{\text{возг}} = 29,3 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$.

Зависимость теплоты возгонки от температуры выражается уравнением [58]:

$$L_{\text{возг}} = 31\,000 - 3,5 \cdot T - 7,55 \cdot 10^{-3} T^2,$$

откуда $L_{298} = 29286 \text{ кал/моль}$ и $L_{630} = 25798 \text{ кал/моль}$.

Энтропия возгонки $ZrBr_4$. Энтропия возгонки $ZrBr_4$ равна $S_{670}^0 = 41,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [58].

Изобарный потенциал возгонки $ZrBz_4$. Келли [58] дает уравнение для изобарного потенциала возгонки $ZrBz_4$:

$$\Delta Z_T = 31\,000 + 8,5T \lg T + 7,55 \cdot 10^{-3} T^2 - 76,53T,$$

откуда

$$\Delta Z_{298} = 14\,802 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия $ZrBz_4$. Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют приближенное значение энтропии твердого $ZrBz_4$, равное $S_{298}^0 = 61,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Теплота образования $ZrBz_4$. Теплота образования $ZrBz_4$ приближенно равна $\Delta H_{298}^0 = -175,0 \text{ ккал/моль}$ [65].

Четырехйодистый цирконий ZrJ_4 ($M = 598,86$)

Температура плавления ZrJ_4 . Келли [58], ссылаясь на Ральфа и Фишера [59], рекомендует температуру плавления ZrJ_4 , равную 772°K .

Температура возгонки ZrJ_4 . Температура возгонки ZrJ_4 равна 704°K [58].

Давление насыщенного пара ZrJ_4 . Давление насыщенного пара твердого ZrJ_4 , определенное Ральфом и Фишером [59]:

Температура, $^\circ \text{K}$	495	533	579	634	660,5	681,5	704
Давление, ат	0,0 ₃ 1	0,0 ₂ 1	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0

Зависимость давления насыщенного пара ZrJ_4 (тв) от температуры ($298^\circ \text{K} - T$ возгонки) выражается следующим уравнением [58]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7680 \cdot T^{-1} - 2,164 \lg T - 1,344 \cdot 10^{-3} T + 20,87.$$

Теплоемкость ZrJ_4 . Теплоемкость твердого ZrJ_4 по Келли [58] выражается уравнением:

$$C_p = 26,3 + 12,3 \cdot 10^{-3} T.$$

По этому уравнению были рассчитаны значения C_p при 300, 500 и 700°K :

Температура, $^\circ \text{K}$	300	500	700
C_p , $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$	30,0	32,45	34,9

Теплоемкость газообразного ZrJ_4 равна $22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ Изменение теплоемкости при возгонке ZrJ_4 выражается уравнением [58]:

$$\Delta C_p = -4,3 - 12,3 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Теплота возгонки ZrJ_4 . Уравнение зависимости теплоты возгонки ZrJ_4 от температуры имеет вид:

$$L_{\text{возг}} = 35\,100 - 4,3T - 6,15 \cdot 10^{-3} T^2, \text{ кал/моль;}$$

откуда $L_{298} = 33271$ и $L_{704} = 29025 \text{ кал/моль.}$

Кубашевский и Эванс [16], ссылаясь на Келли [58], рекомендуют:

при 431°C

$$L_{\text{возг}} = 29,0 \pm 2,5 \text{ ккал/моль;}$$

при 25°C

$$L_{\text{возг}} = 33,3 \pm 2,5 \text{ ккал/моль.}$$

Энтропия ZrJ_4 . Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют приближенное значение энтропии твердого ZrJ_4 , равное $S_{298}^0 = 67,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Теплота образования ZrJ_4 . Теплота образования ZrJ_4 приближенно равна $\Delta H_{298}^0 = 105,0 \text{ ккал/моль}$ [16].

§ 24. КАРБИД ЦИРКОНИЯ ZrC

Кристаллическая структура ZrC кубическая типа NaCl; постоянная решетки $4,67 \text{ \AA}$ [66], параметр решетки $a = 4,685 \text{ \AA}$ [67] и также $a = 4,669 \text{ \AA}$ [68].

Плотность ZrC . Плотность ZrC , вычисленная Беккером [69] по данным рентгеноструктурного анализа, равна $6,51 \text{ г/см}^3$, измеренная им же [69] плотность ZrC равна $6,9 \text{ г/см}^3$, измеренная Киффером [70] — $6,7 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления ZrC . Температура плавления ZrC по Беккеру [69] равна $3805 \pm 125^\circ \text{K}$, Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют $T_{\text{пл}} = 3500^\circ \text{K}$, Киффер [70] 3523°K .

Теплоемкость ZrC . Исходя из уравнения Дебая, была найдена зависимость теплоемкости карбида циркония от температуры в интервале $298-3000^\circ$:

$$C_p = 8,71 + 2,28 \cdot 10^{-3} T - 0,63 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Это уравнение хорошо отображает опытные данные, так как значение стандартной энтропии, вычисленное с применением этого уравнения по формуле

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT,$$

составляет $8,05 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $8,5 \pm 1,5 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Энтродия ZrC . Кубашевский и Эванс [16] рекомендуют для энтропии ZrC значение $S_{298}^0 = 8,5 \pm 1,5$ кал/моль·град. Энтропия ZrC была также вычислена Улих [71] по уравнению Истмена. Она оказалась равной $S_{298}^0 = 5,0 \pm 2$ э. е.

Теплота образования ZrC . Теплота образования ZrC по реакции Zr (тв) + C (тв) = ZrC (тв) равна

$$\Delta H_{298}^0 = -35\,530 \text{ кал/моль [49].}$$

Кубашевский с сотрудниками [72] рекомендуют для нее значение

$$\Delta H_{298}^0 = -40,0 \pm 10,0 \text{ ккал/моль [72].}$$

Макс и Бойль [73] сжиганием ZrC в калориметре определили теплоту образования ZrC , которая оказалась равной $\Delta H_{298}^0 = -44,1 \pm 1,5$ ккал/моль. По данным Пресскотта [84] теплота образования ZrC равна $\Delta H_{298}^0 = -35,5$ ккал/моль.

Энтродия образования ZrC . По данным Пресскотта [84] энтропия образования ZrC равна $S_{298}^0 = 20,8$ э. е. Келли отмечает, что это значение энтропии образования ZrC завышено.

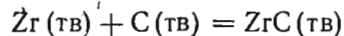
Изобарный потенциал образования ZrC . Для изобарного потенциала образования ZrC Келли [49] рекомендует уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -35\,530 - 20,7T,$$

откуда

$$\Delta Z_{298}^0 = -41\,710 \text{ кал/моль.}$$

По Кубашевскому и Эвансу [16] зависимость изобарного потенциала образования ZrC по реакции:



выражается уравнением

$$\Delta Z_T^0 = -40\,000 - 7,7T \text{ кал/моль } (\pm 15 \text{ ккал/моль, } 298 - 2\,000^\circ \text{ K}).$$

По этому уравнению были рассчитаны значения ΔZ_T^0 при трех температурах:

Температура, °K	298	1000	2000
ΔZ_T^0 , ккал/моль	-42,25	-47,70	-55,40

§ 25. НИТРИДЫ ЦИРКОНИЯ

Нитрид циркония ZrN ($M = 105,928$)

Кристаллическая структура ZrN . Решетка ZrN — кубическая, типа $NaCl$. Постоянная решетки равна $4,63 \text{ \AA}$ [66]. По Дювецу и Оделлу [67] $a = 4,567 \text{ kX}$, по Беккеру [69] $a = 4,5745 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ при 17° .

Плотность ZrN . Плотность ZrN , вычисленная Беккером [69] по данным рентгеноструктурного анализа, составляет $6,97 \text{ г/см}^3$, измеренная им же [69] — $6,93 \text{ г/см}^3$.

Коэффициент термического расширения ZrN . Беккер [76], изучая дифракцию от порошкообразных образцов ZrN , получил следующие значения для коэффициентов термического расширения ZrN (чистота 99,95%): $6,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ (в интервале $17-455^\circ$) и $7,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (в интервале $17-680^\circ$).

Температура плавления ZrN . По Беккеру [69] температура плавления ZrN равна $3255 \pm 50^\circ \text{ K}$. Кубашевский и Эванс [69] рекомендуют для нее 2950° .

Теплоемкость ZrN . По Келли [19] теплоемкости ZrN при низких температурах приведены ниже:

Температура, °K	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость кал/моль·град	0,01	0,15	1,04	3,72	5,91	7,60	9,66

Уравнение температурной зависимости теплоемкости ZrN (тв.) по Нейлору [75] имеет вид:

$$C_p = 11,91 + 0,94 \cdot 10^{-3} T - 2,96 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (1\%, 298 - 1800^\circ).$$

По этому уравнению были рассчитаны значения C_p при трех температурах:

Температура, °K	298	1000	1800
C_p , кал/моль·град	8,892	12,554	13,504

Энтальпия Zr_3N_2 . Энтальпия Zr_3N_2 по Келли [22] приведена ниже:

Температура, °K	400	500	600	700	800
$H_T^0 - H_{298}^0$, кал/моль	3120	6460	10060	13970	18020

Эти данные охвачены уравнением:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 21,64T + 13,09 \cdot 10^{-3} T^2 - 7608 \quad (5\%, 298 - 800^\circ).$$

По этому уравнению были рассчитаны значения $H_T^0 - H_{298}^0$ при трех температурах:

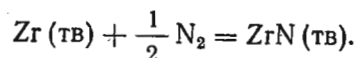
Температура, °K	400	600	800
$H_T^0 - H_{298}^0$, кал/моль	3122	10072	17442

Энтродия ZrN . Энтропия ZrN , вычисленная на основании данных Тодда [61, 20] по теплоемкости ZrN , равна $S_{51}^0 = 0,41$

(экстраполяция), $S_{298}^0 - S_0^{51} = 8,88$ (измерено) и $S_{298}^0 = 9,29 \pm 0,05$ кал/моль \times град (вычислено). Кубашевский и Эванс [16], ссылаясь на Тодда [61], рекомендуют

$$S_{298}^0 = 9,3 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования ZrN . По данным Хоха с сотрудниками [79] теплота образования ZrN равна $\Delta H_{298}^0 = -80,43$ ккал/моль. Для теплоты образования ZrN по реакции:



Келли [49], ссылаясь на Неймана [77], рекомендует значение $\Delta H_{298}^0 = 82200$ кал/моль. Кубашевский и Эванс [16], также ссылаясь на Неймана, рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -82,2 \pm 2,5$ ккал/моль.

Мах и Геллерт [78] вычислили:

$$\Delta H_{298}^0 = -87 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}.$$

Возгонка ZrN . Производилась в камере Кнудсена при температурах 1987—2241 и 2236—2466° К [81]. При этом было обнаружено, что ZrN разлагался на твердый Zr и газообразный N_2 . Теплота разложения была определена равной $\Delta H = 79,53$ ккал/моль.

Стало быть, теплота образования ZrN из твердого Zr и газообразного азота составляет $-79,53$ ккал/моль [81].

Энтропия образования ZrN . Мах и Геллерт [78] предложили для энтропии образования ZrN принять значение $\Delta S_{298}^0 = 22,9$ э. е. Эту же цифру рекомендует Келли [29].

Изобарный потенциал образования ZrN . Келли [49] рекомендует для ΔZ^0 образования ZrN следующую формулу:

$$\Delta Z_T^0 = -82200 + 22,0T \text{ кал/моль } (\pm 15 \text{ ккал/моль. } 298 - 2000^\circ \text{К})$$

$$\text{откуда } \Delta Z_{298}^0 = -75640 \text{ кал/моль}.$$

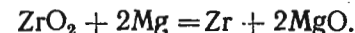
Мах и Геллерт [78] вычислили из калориметрических данных изобарный потенциал образования ZrN : $\Delta Z_{298}^0 = -80,5$ ккал/моль.

Симагина с сотрудниками [80] получили для нитридов в области $ZrN_{1,0}O_{0,04} - ZrN_{0,56}O_{0,02}$ изменение величины изобарного потенциала от 81,1 до 52,3 ккал/моль.

§ 26. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

Восстановление ZrO_2 магнием

Восстановление ZrO_2 магнием протекает по реакции:



По данным Рутковского [83] порошковый цирконий (смешанный с ZrH_2), содержащий 91—92% Zr , был получен по реакции $ZrO_2 + 2Mg = Zr + 2MgO$, проведенной при температуре 900—1500° в атмосфере H_2 . При этом были найдены следующие приблизительные значения для ΔZ_T^0 :

Температура, °К	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Изобарный потенциал, ккал/моль	108,06	107,508	106,029	104,931	103,808	101,707	95,822

Восстановление ZrO_2 углеродом

Восстановление ZrO_2 углеродом протекает по реакции:

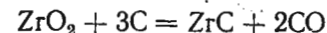


Равновесие этой реакции было измерено Прескоттом [84] в температурном интервале 1880—2015° К.

Лоренц и Вулкок [85] изучили эту же реакцию при 1743° К.

Численные значения давления пара окиси углерода и величины $R \ln K$ приведены в табл. 195 [84, 85].

Для реакции:



были получены следующие уравнения [84, 85]:

$$\Delta H_T^0 = 180000 - 14T; \Delta H_{298}^0 = 175830 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta Z_T^0 = 180000 + 32,2T \lg T - 199,07T,$$

откуда

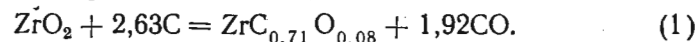
$$\Delta Z_{298}^0 = 144410 \text{ кал/моль}.$$

Куцев с сотрудниками [86] также исследовали равновесие в системе $ZrO_2 - C$ при высоких температурах. Они нашли, что при восстановлении ZrO_2 углеродом при 1800—2000° К и давлении

Таблица 195
ДАВЛЕНИЕ ПАРА CO , ат

$T, ^\circ K$	P_{CO}	$-R \ln K$
Данные Прескотта [84]		
1880	0,522	2,58
1914	0,856	0,62
1948	1,210	-0,76
1982	1,670	-2,04
2015	2,320	-3,34
Данные Лоренца и Вулкока [85]		
1743	0,196	6,48

нии 150—1000 мм рт. ст. образуется не карбид ZrC , а оксикарбид состава ZrC_xO_y :



В табл. 196 приводятся данные по равновесному давлению и изменению изобарного потенциала системы ($P = \text{const}$) при взаимодействии по этому уравнению, а также данные о периодах решетки оксикарида. ΔZ° подсчитывалось по уравнению с дробным показателем степени при P_{CO}

Таблица 196
ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ $\Delta Z^\circ = -RT \ln P^{1,92}$

$T, ^\circ K$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$\Delta Z^\circ, \text{кал}$	$T, ^\circ K$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$\Delta Z^\circ, \text{кал}$
1814	115	13100	1926	437	4020
1850	154	11230	1980	669	690
1900	302	6660	2020	935	1610

При 1800—2000° K для реакции (1)

$$\Delta H^\circ = 138\,000 \text{ кал},$$

$$\Delta S^\circ = 69,0 \text{ э. е. и } \Delta Z = 138\,000 - 69,0 T.$$

В расчете теплоты энтропии и изобарного потенциала реакции (1) был использован метод М. Темкина и Г. Шварцмана. Были получены следующие значения стандартных величин ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔZ_{298}° : $\Delta H_{298}^\circ = 154\,000 \text{ кал}$; $\Delta S_{298}^\circ = 82,0 \text{ э. е.}$ $\Delta Z_{298}^\circ = 129\,600 \text{ кал/моль}$.

При расчете теплоты образования и энтропии $ZrC_{0,71}O_{0,08}$ использовались следующие литературные данные:

для ZrO_2 $\Delta H_{298}^\circ = -258,8 \text{ ккал/моль}$ [90], $S_{298}^\circ = 12,12 \text{ э. е.}$ [22],

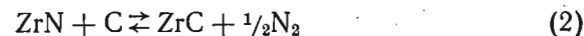
для CO $\Delta H_{298}^\circ = 26,6 \text{ ккал/моль}$ [88]; $S_{298}^\circ = 47,32 \text{ э. е.}$ [87];

для графита $S_{298}^\circ = 1,36 \text{ э. е.}$ [87].

Вычисление теплоты образования и энтропии оксикарида $ZrC_{0,71}O_{0,08}$ дало значение $\Delta H_{298}^\circ = -53,8 \text{ ккал/моль}$ и $S_{298}^\circ = 7,0 \text{ э. е.}$

Реакция получения карбида циркония

Портным и Левинским было изучено равновесие реакции:



в интервале температуры 1800—2700°.

Равновесие этой реакции определялось как со стороны окисления, так и со стороны восстановления исходного вещества. Полученные авторами значения K_p представлены в табл. 197.

Таблица 197
КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ (2) ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ТЕМПЕРАТУР
(ПО ПОРТНОМУ И ЛЕВИНСКОМУ)

Исходное вещество	$t, ^\circ C$	K_p	Исходное вещество	$t, ^\circ C$	K_p
ZrN	1700	—	ZrC	1700	1,78
	1810	1,85		1810	2,22
	1870	—		1870	2,33
	1930	2,07		1930	2,38
	2150	3,00		2150	3,08
	2370	4,88		2370	5,05
	2480	7,00		2480	6,70

Состав карбонитрида был определен по данным рентгенографического анализа. Логарифм константы равновесия был вычислен по формуле:

$$K_p = \sqrt{P_{N_2}} \frac{[ZrC]}{[ZrN]}.$$

Было найдено, что зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ довольно точно характеризуется линейным уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{5290}{T} + 2,76$$

Приведенное выше уравнение позволяет вычислить изобарный потенциал реакции (2):

$$\Delta Z_T^\circ = 24,2 - 12,4T,$$

Для константы равновесия K_p реакции (2) кроме того было составлено уравнение без учета зависимости теплоемкости участников реакции от температуры

$$\lg K_p = -\frac{9200}{T} + 4,5.$$

Значения константы равновесия K_p реакции (2), вычисленные по этому уравнению, приведены в табл. 198.

Таблица 198
ЗАВИСИМОСТЬ ΔZ_T° И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ (2) ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

$T, ^\circ K$	$\Delta Z_T^\circ, \text{кал/моль}$	$\lg K_p$	K_p	$T, ^\circ K$	$\Delta Z_T^\circ, \text{кал/моль}$	$\lg K_p$	K_p
290	36026	-26,431	$3,70 \cdot 10^{-27}$	2300	-5456	+0,518	3,29
1000	21480	-4,695	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2500	-9600	+0,839	6,90
1500	11120	-1,620	$2,4 \cdot 10^{-2}$	2700	-13744	+1,112	12,94
1700	6976	-0,897	0,13	2900	-17888	+1,349	22,34
1900	2823	-0,325	0,47	3100	-22032	+1,553	35,73
2100	-1312	+0,136	1,36				

Глава V

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЯ
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ§ 27. НИОБИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 92,91$)Кристаллическая структура, температура плавления,
давление насыщенного пара

Кристаллическая структура. Металлический ниобий имеет кубическую объемноцентрированную решетку с параметром $a = 3,2941 \pm 0,0003 \text{ кХ}$ при 20°С [1] и $a = 3,3065 \text{ Å}$ при 25°С [2].

Плотность ниобия при 20°С $8,57 \text{ г/см}^3$ [1, 3, 4] (см. также [5, 6, 7, 8, 9]).

Температура плавления ниобия. Рейман и Грант [10] нашли, что металлический ниобий плавится при 2770°К . Шофилд [11] установил температуру плавления равной 2468°С . Данные других авторов несколько ниже [4, 7, 9, 12, 13].

Давление насыщенного пара ниобия. Давление насыщенного пара ниобия измеряли Спейсер, Блэкборн и Джонстон методом Лэнгмюра [14]. Они дали уравнение зависимости давления насыщенного пара ниобия от температуры:

$$\lg P (\text{атм}) = -\frac{40169}{T} + 8,875.$$

Нормальная температура кипения ниобия около 3300°С [3, 4]. В табл. 199 представлены данные Спейсера, Блэкборна и Джонстона [14] и давления насыщенного пара ниобия, рассчитанные по их уравнению.

Таблица 199

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИОБИЯ

Опытные данные		Рассчитано по уравнению (1)		Опытные данные		Рассчитано по уравнению (1)	
T, °К	P, ат	T, °К	P, ат	T, °К	P, ат	T, °К	P, ат
2304	$2,6311 \cdot 10^{-9}$	2000	$6,175 \cdot 10^{-12}$	2496	$5,7032 \cdot 10^{-8}$	2900	$1,056 \cdot 10^{-5}$
2325	$3,5216 \cdot 10^{-9}$	2100	$5,585 \cdot 10^{-11}$	2510	$6,418 \cdot 10^{-8}$	3000	$3,058 \cdot 10^{-5}$
2358	$8,0977 \cdot 10^{-9}$	2200	$4,134 \cdot 10^{-10}$	2528	$1,0132 \cdot 10^{-7}$	3100	$8,266 \cdot 10^{-5}$
2397	$1,2708 \cdot 10^{-8}$	2300	$2,572 \cdot 10^{-9}$	2545	$1,0657 \cdot 10^{-7}$	3200	$2,100 \cdot 10^{-4}$
2404	$1,6526 \cdot 10^{-8}$	2400	$1,374 \cdot 10^{-8}$	2555	$1,3963 \cdot 10^{-7}$	3300	$5,042 \cdot 10^{-4}$
2432	$2,2323 \cdot 10^{-8}$	2500	$6,418 \cdot 10^{-8}$	2566	$1,4626 \cdot 10^{-7}$	3400	$1,150 \cdot 10^{-3}$
2463	$4,0512 \cdot 10^{-8}$	2600	$2,663 \cdot 10^{-7}$	2580	$2,2127 \cdot 10^{-7}$	3500	$2,501 \cdot 10^{-3}$
2472	$4,1329 \cdot 10^{-8}$	2700	$9,945 \cdot 10^{-7}$	2596	$2,4438 \cdot 10^{-7}$	3600	$5,224 \cdot 10^{-3}$
2485	$5,8069 \cdot 10^{-8}$	2800	$3,381 \cdot 10^{-6}$				

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость ниобия. Браун, Цеманский и Боорс [15] измерили теплоемкость ниобия при $2,5\text{—}11^\circ \text{К}$; Кук, Земанский и Боорс [16] — в интервале температур $64\text{—}76^\circ \text{К}$. Эти авторы приводят не численные данные, а лишь графики опытных величин. Егер и Веенстра [8] измерили теплоемкость ниобия в интервале температур $0\text{—}1600^\circ \text{С}$. Их данные представлены в табл. 200.

Таблица 200

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИОБИЯ [8]

T, °С	Теплоемкость		T, °С	Теплоемкость	
	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град
0	0,06430	6,012	900	0,07316	6,840
100	0,06510	6,087	1000	0,07437	6,954
200	0,06594	6,165	1100	0,07564	7,072
300	0,06683	6,249	1200	0,07695	7,195
400	0,06777	6,337	1300	0,07852	7,323
500	0,06875	6,428	1400	0,07973	7,455
600	0,06978	6,524	1500	0,08118	7,590
700	0,07086	6,626	1600	0,08267	7,731
800	0,07198	6,730			

Средняя удельная и атомная теплоемкость ниобия по данным Болтона [7] в интервале температур $21\text{—}100^\circ \text{С}$: $C_p = 0,071 \text{ кал/г·град}$, $C_p = 6,67 \text{ кал/г·атом·град}$.

Егер и Веенстра [8] для своих данных по атомной теплоемкости предложили следующее уравнение:

$$C_p = 6,0120 + 0,722533 \cdot 10^{-3} t + 0,21952 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Келли [17] предлагает уравнение:

$$C_p = 5,66 + 0,96 \cdot 10^{-3} T (1\%, 298 - 1900^\circ \text{K}).$$

По этому уравнению

t°, C	0	500	1000	1600
$C_p, \text{кал/г-атом} \cdot \text{град}$	5,922	6,402	6,882	7,458

Теплота плавления ниобия. Стэлл и Синке [18] для теплоты плавления ниобия при 2770°K рекомендуют $L_{\text{пл}} = 6400 \text{ кал/г-атом}$.

Теплота испарения ниобия. Стэлл и Синке [18] из данных Реймана и Гранта [10] вычислили теплоту испарения ниобия при 298°K : $L_{\text{исп}} = 177\,500 \text{ кал/г-атом}$ и при 5200°K $L_{\text{исп}} = 166\,500 \text{ кал/г-атом}$. Спейсер, Блэкборн и Джонстон [14] из своих данных вычислили при 298°K $L_{\text{исп}} = 172\,530 \text{ кал/г-атом}$.

Энтальпия и энтропия ниобия

Энтальпия ниобия. Из уравнения теплоемкости Келли [17] можно получить для твердого ниобия: $H_T - H_{298}^0 = 5,66 T + 0,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 1730 \text{ кал/г-атом}$.

Принимая $H_{298}^0 - H_0^0 = 1264 \text{ кал/г-атом}$ [18], получаем значения энтальпии твердого ниобия, приведенные в табл. 201.

Таблица 201

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ Φ' И Φ'' ТВЕРДОГО НИОБИЯ

$T, ^\circ \text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом · град	Φ'	Φ''	$T, ^\circ \text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом · град	Φ'	Φ''
298	1264	8,73	4,49	8,73	1500	9100	19,03	12,96	13,81
300	1275	8,77	4,52	8,74	1600	9810	19,49	13,36	14,15
400	1870	10,49	5,81	8,97	1700	10540	19,93	13,73	14,48
500	2480	11,85	6,89	9,41	1800	11270	20,35	14,09	14,79
600	3100	12,98	7,81	9,92	1900	12020	20,75	14,42	15,09
700	3730	13,94	8,61	10,42	2000	12770	21,13	14,74	15,38
800	4370	14,80	9,34	10,92	2100	13530	21,51	15,07	15,67
900	5010	15,56	9,99	11,40	2200	14310	21,87	15,37	15,94
1000	5670	16,25	10,58	11,84	2300	15090	22,21	15,65	16,20
1100	6340	16,89	11,13	12,28	2400	15880	22,55	15,93	16,46
1200	7010	17,48	11,64	12,69	2500	16680	22,88	16,21	16,72
1300	7700	18,02	12,10	13,07	2600	17490	23,20	16,47	16,96
1400	8390	18,54	12,55	13,45	2700	18310	23,51	16,73	17,20

Энтропия ниобия. Стэлл и Синке [18] из данных Брауна, Цеманского и Боорса [15] вычислили энтропию твердого ниобия $S_{298}^0 = 8,73 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Используя эту величину и уравнение теплоемкости Келли [17], получаем для твердого ниобия

$$S_T^0 = -23,81 + 13,035 \lg T + 0,96 \cdot 10^{-3} T.$$

Вычисленные по этому уравнению энтропии ниобия приведены в табл. 201.

В табл. 201 приведены значения функции Φ' и Φ'' , вычисленные по уравнениям:

$$\Phi' = -\frac{Z_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} + S_T^0,$$

$$\Phi'' = -\frac{Z_T - H_{298}^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} + S_T^0.$$

§ 28. ОКИСЛЫ НИОБИЯ

Пятиокись ниобия Nb_2O_5 ($M = 265,82$)

Кристаллическая структура Nb_2O_5 . Nb_2O_5 существует по меньшей мере в двух различных модификациях. Брауэр [80] нашел низкотемпературную, среднетемпературную и высокотемпературную модификации с температурами перехода 850°C и выше 1100°C . Хортцберг, Рейсман, Берри и Беркенблит [81] нашли две кристаллические модификации: $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($435\text{--}830^\circ \text{C}$) и $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (выше 830°C). Имеются также указания на другие формы Nb_2O_5 [82—85]. В дальнейшем, за исключением особо оговоренных случаев, будем иметь в виду высокотемпературную форму Nb_2O_5 .

Плотность Nb_2O_5 . Согласно данным различных авторов плотность Nb_2O_5 лежит в пределах $4,36\text{--}5,17 \text{ г/см}^3$ [81, 86—89]. Хольцберг и др. [81] нашли для аморфной Nb_2O_5 $d_{25} = 4,36 \text{ г/см}^3$, для $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ $d_{25} = 5,17 \text{ г/см}^3$ и для $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ $d_{25} = 4,55 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления Nb_2O_5 . В табл. 202 приведены данные различных авторов по температуре плавления Nb_2O_5 .

Таблица 202

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Nb_2O_5

Температура плавления	Год	Автор	Литературный источник
1733	1941	Брауэр	[80]
1785	1953	Орр	[90]
1759	1955	Рейсман, Хольцберг	[91]
1764	1957	Хольцберг и др.	[81]
1780	1960	Гельд, Кусенко	[92]

Теплоемкость Nb_2O_5 . Истинные теплоемкости при низких температурах измерял Кинг [93]. Его данные приведены в табл. 203.

Таблица 203
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Nb_2O_5

$T, ^\circ K$	C_P кал/моль·град	$T, ^\circ K$	C_P кал/моль·град	$T, ^\circ K$	C_P кал/моль·град
53,24	5,127	114,54	15,39	216,60	26,54
57,12	5,716	124,62	16,85	228,17	27,40
61,25	6,426	136,03	18,42	236,41	27,98
65,58	7,206	146,32	19,76	245,82	28,57
70,06	7,977	155,98	20,89	256,19	29,20
74,52	8,732	166,28	22,04	266,49	29,81
80,17	9,721	176,36	23,06	276,76	30,44
84,45	10,48	186,11	24,02	286,50	30,98
94,75	12,21	196,13	24,88	296,64	31,45
104,36	13,76	206,15	25,69	298,16	31,57

Орр [90] и Гельд и Кусенко [92] измерили энтальпию Nb_2O_5 в широком температурном интервале. Ими предложены уравнения температурной зависимости теплоемкости Nb_2O_5 . Согласно Орру [90] $C_P = 36,23 + 5,54 \cdot 10^{-3} T - 4,88 \cdot 10^{-5} T^2$ (0,5%, 298—1785° K), $C_P = 57,90$ (0,1%, 1785—1810° K).

Согласно Гельду и Кусенко [92] $C_P = 38,76 + 3,54 \cdot 10^{-3} T - 7,318 \cdot 10^{-5} T^2$ (0,1%, 298—1780° K).

В табл. 204 представлены теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям.

Таблица 204
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Nb_2O_5 , кал/моль·град

$T, ^\circ K$	C_P [90]	C_P [92]	$T, ^\circ K$	C_P [90]	C_P [92]	$T, ^\circ K$	C_P [90]	C_P [92]
298	32,39	31,58	800	39,90	40,45	1400	43,74	43,35
400	35,40	35,61	1000	41,28	41,57	1600	44,90	44,13
600	38,19	38,85	1200	42,54	42,50	1780	45,94	44,83

Уравнению, предложенному Гельдом и Кусенко [92], видимо, следует отдать предпочтение, так как рассчитанное по нему значение $C_{P,298}$ лучше согласуется с $C_{P,298} = 31,57$ кал/моль·град найденным Кингом [93]. Уравнение температурной зависимости теплоемкости, предложенное Келли [67] и приведенное в спра-

вочниках Кубашевского и Эванса [31], Брицке и др. [94], основывается на старых данных Крюса и Нильсена [95] и является менее надежным.

Теплота плавления Nb_2O_5 . Орр [90] нашел при 1785° K $L_{пл} = 24\,590$ кал/моль. Гельд и Кусенко [92] при 1780° K нашли $L_{пл} = 24\,770$ кал/моль. Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться средней величиной $L_{пл} = 24\,680$ кал/моль при 1780° K.

Энтальпия Nb_2O_5 . В табл. 205 приведены опытные значения энтальпии Nb_2O_5 полученные Орром [90] и Гельдом и Кусенко [92].

Таблица 205
ЭНТАЛЬПИЯ Nb_2O_5 , кал/моль

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$	Литературный источник	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$	Литературный источник
381,4	2720	[90]	1409	44521	[92]
390,4	3040	[90]	1491,3	47810	[90]
384,1	6370	[90]	1503	48216	[92]
461	5508	[92]	1535	49772	[92]
582,2	10050	[90]	1589,4	52190	[90]
644	12841	[92]	1638	54575	[92]
686,7	14130	[90]	1653,7	55110	[90]
734	16333	[92]	1706,4	57500	[90]
791,2	18250	[90]	1731,8	58910	[90]
819	19468	[92]	1742	59860	[92]
890,8	22320	[90]	1750,6	60360	[90]
917	23714	[92]	1768	62423	[92]
1004,5	27060	[90]	1769,1	71000	[90]
1048	29065	[92]	1779,9	81170	[90]
1097,4	30960	[90]	1781	66732	[92]
1098	31231	[92]	1792,8	86130	[90]
1199	35370	[92]	1795	86313	[92]
1199,7	35290	[90]	1809,2	87080	[90]
1295,4	39280	[90]	1815	86668	[92]
1306,1	39800	[90]	1828	87887	[92]
1314	40329	[92]			
1396,6	43720	[90]			

Для температурной зависимости энтальпии Nb_2O_5 Орр [90] дает уравнения

$$H_T - H_{298}^0 = 36,23T + 2,77 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,88 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 12\,685 \text{ (0,5\%; 298—1785° K);}$$

$$H_T - H_{298}^0 = 57,90 T - 17\,673 \text{ (0,1\%; 1785—1810°)}$$

Гельд и Кусенко [92] в интервале 298—1740° K предлагают:

$$H_T - H_{298}^0 = 38,76T + 1,77 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,318 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 14\,162.$$

Энтропия Nb_2O_5 . По данным для теплоемкостей Nb_2O_5 при низких температурах Кинг [93] получил $S_{298}^0 = 32,8 \pm \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Экстраполяция от 51°K до 0°K дает величину $2,51 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Используя уравнение Гельда и Кусенко [92] для C_p получаем следующую зависимость энтропии Nb_2O_5 от температуры:

$$S_T^0 = -193,22 + 89,26 \lg T + 3,54 \cdot 10^{-3} T + 3,659 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Значения S_T^0 , рассчитанные по этому уравнению, представлены ниже:

Температура, $^\circ\text{K}$	298	400	600	800
S_T^0 , кал/моль·град	32,8	42,78	57,90	69,32
Температура, $^\circ\text{K}$	1000	1200	1400	1600
S_T^0 , кал/моль·град	78,47	86,13	92,74	98,58
				103,32

Комбинируя уравнения для $H_T - H_{298}^0$ и S_T^0 , получаем уравнение температурной зависимости приведенного потенциала функции Φ''

$$\Phi'' = -\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} + S_T^0,$$

$$\Phi'' = -231,98 + 89,26 \lg T + 1,77 \cdot 10^{-3} T - 3,659 \cdot 10^5 T^{-2} + \frac{14162}{T}.$$

Значения Φ'' , рассчитанные по этому уравнению, приведены ниже:

Температура, $^\circ\text{K}$	298	400	600	800	1000
Φ'' , кал/моль·град	32,8	34,11	39,64	45,73	51,36
Температура, $^\circ\text{K}$	1200	1400	1600	1780	
Φ'' , кал/моль·град	56,55	61,27	65,56	69,15	

Теплота образования Nb_2O_5 . В табл. 206 приведены результаты определения теплоты образования Nb_2O_5 методом сжигания.

Таблица 206
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Nb_2O_5

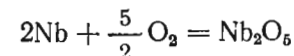
$- \Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
463,1	1933	Беккер, Рот	[96]
455,2	1954	Хэмфри	[97]
472,6	1959	Морозова, Гецкина	[98]
458,6	1960	Кусенко, Гельд	[59]

Большие различия в значениях ΔH_{298}^0 связаны с применением металлического ниобия различной степени чистоты.

Авторы настоящего справочника считают возможным для расчетов пользоваться величиной, полученной Хэмфри [97]: $\Delta H_{298}^0 = -455,2 \text{ ккал/моль}$, так как последний использовал в своей работе наиболее чистый ниобий. Приняв для теплоемкостей ниобия уравнение Келли (стр. 207), для Nb_2O_5 — уравнение Гельда и Кусенко (стр. 209) и для O_2 уравнение

$$C_p = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T - 1,88 \cdot 10^5 T^{-2} (3\%; 80 - 1700^\circ),$$

получаем следующее уравнение для теплоты образования Nb_2O_5 :

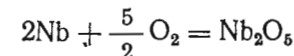


$$\Delta H_T^0 = -458140 + 6,765T + 0,485 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,618 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Вычисленные по этому уравнению теплоты образования следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
ΔH_{298}^0 , кал/моль	-455200	-452280	-448540	-444480

Энтропия образования Nb_2O_5 . По уравнению



из рекомендуемых в этом справочнике величин $\Delta S_{298}^0 = -107,21 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Из уравнений для ΔH_T^0 (стр. 210) и ΔZ_T^0 получаем:

$$\Delta S_T^0 = -147,53 + 15,58 \lg T + 0,97 \cdot 10^{-3} T + 1,309 \cdot 10^5 T^{-2},$$

откуда $\Delta S_{298}^0 = -107,22$.

Изобарный потенциал образования Nb_2O_5 из рекомендуемых величин этого сборника по третьему закону получаем

$$\Delta Z_{298}^0 = -423250 \text{ кал/моль}.$$

Используя величину $\Delta H_{298}^0 = -455200 \text{ кал/моль}$ (стр. 211) и теплоемкости ниобия (стр. 207), Nb_2O_5 (стр. 209) и O_2 (уравнение) получим уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -458140 - 15,58 \cdot T \lg T - 0,485 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,309 \cdot 10^5 T^{-2} + 154,30T.$$

Вычисленные по этому уравнению значения изобарного потенциала образования Nb_2O_5 следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$\Delta Z_T^\circ, \text{ кал/моль}$	-423250	-373770	-323980	-1275760

Двуокись ниобия NbO_2 ($M = 124,91$)

Кристаллическая структура NbO_2 . NbO_2 имеет тетрагональную решетку, близкую к типу рутила [80, 99—103] с параметрами решетки: $a = 4,82 \text{ кХ}$, $b = 2,99 \text{ кХ}$ [103] и $a = 4,77 \text{ кХ}$, $b = 2,98 \text{ кХ}$ [100].

Плотность NbO_2 составляет $5,98 \text{ г/см}^3$ [101].

Теплоемкость NbO_2 . Истинные теплоемкости при низких температурах измерялись Кингом [104]. Его данные представлены в табл. 207.

Таблица 207

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NbO_2

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град
53,45	1,733	114,69	6,066	216,49	11,37
58,11	2,026	124,96	6,763	226,25	11,75
62,58	2,341	136,02	7,452	236,23	12,05
67,17	2,667	145,71	8,054	245,71	12,37
71,77	3,004	156,03	8,635	256,53	12,70
76,56	3,342	165,95	9,156	266,33	12,97
81,56	3,718	176,26	9,662	276,19	13,23
86,26	4,058	185,96	10,14	286,82	13,47
95,12	4,700	196,07	10,57	296,30	13,74
104,85	5,396	206,31	10,99	298,15	(13,74)

Гельд и Кусенко [92] измерили энтальпию NbO_2 и получили из своих данных уравнения температурной зависимости теплоемкости:

$$C_p = 14,681 + 6,156 \cdot 10^{-3} T - 2,421 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (1\%; 298 - 1040^\circ \text{K}).$$

$$C_p = 21,28 \text{ кал/моль·град} \quad (1\%, 1040 - 1700^\circ \text{K}).$$

Ниже представлены значения теплоемкостей, рассчитанные по этим уравнениям:

Температура, $^\circ\text{K}$	298	400	600	800
$C_p, \text{ кал/моль·град}$	13,79	15,63	17,70	19,23
Температура, $^\circ\text{K}$	1000	1200	1400	1600
$C_p, \text{ кал/моль·град}$	20,60	21,28	21,28	21,28

Теплота перехода NbO_2 . Теплота перехода NbO_2 при 1040°K составляет 700 кал/моль .

Теплота плавления NbO_2 . Данных по теплоте плавления NbO_2 нет.

Энтальпия NbO_2 . Энтальпия NbO_2 вычислена Гельдом и Кусенко [92] (табл. 208).

Таблица 208

ЭНТАЛЬПИЯ NbO_2 ПО ГЕЛЬДУ И КУСЕНКО [92]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль
457	2414	1042	13692	1198	17526
523	3560	1054	13928	1318	20072
646	5637	1065	14248	1407	21808
739	7327	1072	14573	1501	23762
843	9328	1084	14887	1514	24051
913	10701	1118	15829	1717	28437
1005	12750				

По этим опытным данным составлены уравнения для энтальпии [92]:

в интервале $298 - 1040^\circ \text{K}$

$$H_T - H_{298}^0 = 14,681T + 3,078 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,421 \cdot 10^5 T^{-1} - 5460.$$

в интервале $1040 - 1700^\circ \text{K}$

$$H_T - H_{298}^0 = -8060 + 21,28T.$$

Энтропия NbO_2 . По данным для теплоемкостей NbO_2 при низких температурах Кинг [104] рассчитывал: $S_{298}^0 = 13,03 \pm 0,07 \text{ кал/моль·град}$.

Экстраполяция от 51°K до 0°K дает величину $0,62 \text{ кал/моль·град}$.

Используя уравнения Гельда и Кусенко (стр. 209) для C_p получаем следующую зависимость энтропии NbO_2 от температуры: при $298 - 1040^\circ \text{K}$

$$S_T^0 = -73,84 + 33,81 \lg T + 6,156 \cdot 10^{-3} T + 1,21 \cdot 10^5 T^{-2};$$

при $1040 - 1700^\circ \text{K}$

$$S_T^0 = -112,52 + 49,01 \lg T.$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения S_T^0 представлены в табл. 209.

Таблица 209

ЭНТРОПИЯ NbO_2 , кал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0
298	13,03	1000	33,87	1400	41,67
400	17,36	1040	34,67	1600	44,51
600	24,12	1040	35,34	1800	47,02
800	29,42	1200	38,39		

Комбинируя уравнения для $H_T - H_{298}^0$ и S_T^0 получаем температурную зависимость функции:

$$\Phi'' = -\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^0,$$

$$\Phi'' = -88,52 + 33,81 \lg T + 3,078 \cdot 10^{-3} - 1,21 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 5460/T$$

при 298 — 1040° K;

$$\Phi'' = -133,80 + 49,01 \lg T + 8060/T$$

при 1040 — 1700° K.

Рассчитанные по этим уравнениям значения Φ'' приведены в табл. 210.

Таблица 210

ФУНКЦИЯ Φ'' для NbO_2

$T, ^\circ\text{K}$	Φ''	$T, ^\circ\text{K}$	Φ''	$T, ^\circ\text{K}$	Φ''
298	13,03	1000	21,33	1400	26,15
400	14,58	1040	21,82	1600	28,27
600	16,02	1200	23,83	1800	30,22
800	18,72				

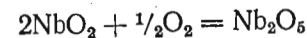
Теплота образования NbO_2 . В табл. 211 представлены значения теплоты образования NbO_2 , предложенные различными авторами.

Таблица 211

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ NbO_2

$-\Delta H_{298}^0$, кал/моль	Автор	Год	Литературный источник
190900	Ма	1958	[105]
189500	Кубашевский, Эванс	1958	[31]
199300	Морозова, Гецкина	1959	[98]
191700	Кусенко, Гельд	1960	[59]

Ма [105], Морозова и Гецкина [98] и Кусенко и Гельд [59] сжигали NbO_2 в калориметрической бомбе и получили для реакции

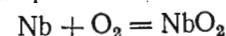


$$\Delta H_{298}^0 = -36\,670 \text{ кал [105],}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -37\,000 \text{ кал [98] и}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -37\,610 \text{ [59].}$$

Используя среднее значение $\Delta H_{298}^0 = -37\,100 \text{ кал}$ и теплоту образования пятиоксида ниобия $\Delta H_{298}^0 = 455\,200 \text{ кал/моль}$ (стр. 211), получаем для реакции



$\Delta H_{298}^0 = -190\,500 \text{ кал}$. Авторы настоящего справочника считают возможным пользоваться для расчетов этой величиной.

Приняв для теплоемкостей Nb , NbO_2 и O_2 уравнения, рекомендуемые в настоящем справочном пособии, для NbO_2 $\Delta H^0 = -190\,500 \text{ кал/моль}$ и $L_{1040} = 700 \text{ кал/моль}$, получаем следующие уравнения для теплоты образования:

для твердого NbO_2 (298 — 1040°)

$$\Delta H_T = -191\,125 + 0,751T + 2,468 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,541 \cdot 10^5 T^{-1},$$

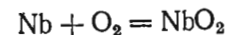
для жидкого NbO_2 (1040 — 1700°)

$$\Delta H_T = -193\,725 + 7,35T - 0,61 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Из этих уравнений были определены ΔH_T :

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$\Delta H_T, \text{ кал/моль}$	190500	189000	185500	182700

Энтропия образования NbO_2 . По уравнению



из рекомендуемых в этом справочнике величин S_{298}^0

$$\Delta S_{298}^0 = -44,72 \text{ кал/моль·град.}$$

Из уравнений для ΔH_T (стр. 216) и ΔZ_T^0 (стр. 217) получаем:

при 298 — 1040° K

$$\Delta S_T^0 = -50,79 + 1,73 \lg T + 4,936 \cdot 10^{-3} T + 0,27 \cdot 10^5 T^{-2};$$

при 1040 — 1700° K

$$\Delta S_T^0 = -89,46 + 16,93 \lg T - 1,22 \cdot 10^{-3} T - 0,94 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Изобарный потенциал образования Nb_2O_5 . Из рекомендуемых величин этого сборника по третьему закону получаем $\Delta Z_{298}^0 = 177170$ кал/моль. Использование этой величины $\Delta H_{298}^0 = -190500$ кал/моль и теплоемкостей NbO_2 (стр. 213) и O_2 (стр. 212) приводит к уравнениям: в интервале 298—1040° К

$$\Delta Z_T^0 = -191125 - 1,73T \lg T - 2,468 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,27 \cdot 10^5 T^{-1} + 51,54T;$$

в интервале 1040—1700° К

$$\Delta Z_T^0 = -193725 - 16,93T \lg T + 0,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,94 \cdot 10^5 T^{-1} + 96,81T.$$

Вычисленные по этим уравнениям значения изобарного потенциала NbO_2 следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$	-177170	-156590	-136340	-117680

Моноокись ниобия NbO ($M = 108,91$)

Кристаллическая структура NbO . NbO имеет гранецентрированную кубическую решетку [80, 102, 103] с параметром $a = 4,2018$ кХ [80], $a = 4,2013$ кХ [103].

Плотность монооксида ниобия, определенная пикнометрически, — $7,15$ г/см³ и рентгенографически — $7,26$ г/см³ [103].

Теплоемкость NbO . Измерения энтальпии проводились Гельдом и Кусенко [92]. Из опытных данных ими предложено уравнение для температурной зависимости теплоемкости:

$$C_P = 10,04 + 2,350 \cdot 10^{-3} T - 0,783 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (1\%, 298 - 1700^\circ \text{К}).$$

Рассчитанные по этому уравнению значения C_P представлены в табл. 212, а энтальпия в табл. 213.

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NbO Таблица 212

$T, ^\circ\text{K}$	$C_P, \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_P, \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_P, \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$
298	9,86	800	11,80	1400	13,29
400	10,49	1000	12,31	1600	13,47
600	11,23	1200	12,81	1800	14,25

Таблица 213
ЭНТАЛЬПИЯ NbO ПО ГЕЛЬДУ И КУСЕНКО [92]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0, \text{ кал/моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0, \text{ кал/моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0, \text{ кал/моль}$
420	1252	906	6813	1415	13264
545	2603	1008	8023	1516	14633
602	3260	1167	10103	1524	14717
730	4735	1213	10663	1700	17087
812	5657	1305	11774		

Энтальпия NbO . По опытным данным составлено уравнение для энтальпии [92]:

$$H_T - H_{298}^0 = 10,04T + 1,175 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,783 \cdot 10^5 T^{-1} - 3359 \quad (1\%, 298 - 1700^\circ \text{К}).$$

Энтропия NbO . Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют значение

$$S_{298}^0 = 11,5 \pm 1,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Используя это значение и уравнение температурной зависимости теплоемкости NbO (стр. 217), получаем:

$$S_T^0 = -46,84 + 23,12 \lg T + 2,350 \cdot 10^{-3} T + 0,392 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения S_T^0 представлены ниже:

Температура, $^\circ\text{K}$	298	400	600	800	1000
$S_T^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	11,5	14,51	18,51	22,22	24,91
Температура, $^\circ\text{K}$	1200	1400	1600	1800	
$S_T^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	27,20	29,21	31,02	32,72	

Комбинируя уравнения для $H_T - H_{298}^0$ и S_T^0 , получаем уравнение температурной зависимости функции Φ'' :

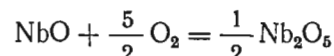
$$\Phi'' = -56,88 + 23,12 \lg T + 1,175 \cdot 10^{-3} T + 0,392 \cdot 10^5 T^{-2} + 3359/T.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения Φ'' следующие:

Температура, $^\circ\text{K}$	298	400	600	800
$\Phi'', \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	11,5	12,40	13,77	15,44
Температура, $^\circ\text{K}$	1000	1200	1400	1600
$\Phi'', \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	17,06	18,55	19,93	21,20
				22,38

Теплота образования NbO . Для теплоты образования NbO Морозова и Гецкого [98] получили $\Delta H_{298}^0 = -108,8$ ккал/моль, Кусенко и Гельд [59] $\Delta H_{298}^0 = -97,7$ ккал/моль. Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -97,5$ ккал/моль.

Для реакции



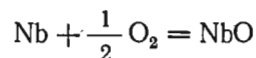
были получены значения $\Delta H_{298}^0 = -127,5$ ккал/моль [98] и $\Delta H_{298}^0 = -131,6$ ккал [59]. Используя второе из этих значений и теплоту образования Nb_2O_5 $\Delta H_{298}^0 = -455,2$ ккал/моль, получаем для теплоты образования NbO $\Delta H_{298}^0 = -96,0$ ккал/моль. Приняв для теплоты образования NbO эту величину, для теплоемкостей Nb , NbO и O_2 уравнения, рекомендуемые в этом сборнике, получаем следующее уравнение для теплоты образования NbO :

$$\Delta H_T^0 = -96080 + 0,245T + 0,63 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,157 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Вычисленные по этому уравнению теплоты образования следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$\Delta H_T^0, \text{ ккал/моль}$	-96000	-95540	-94760	-93850

Энтропия образования NbO . По уравнению



и по рекомендуемым в этом справочнике величинам S_{298}^0 определим: $\Delta S_{298}^0 = -21,74$ ккал/моль. град.

Из уравнений для ΔH_T^0 и ΔZ_T^0 получаем:

$$\Delta S_{298}^0 = -23,59 + 0,56 \lg T + 1,26 \cdot 10^{-3}T - 0,08 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Изобарный потенциал образования NbO . Из рекомендуемых величин этого сборника ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 получаем $\Delta Z_{298}^0 = -89520$ ккал/моль. Используя эту величину, $\Delta H_{298}^0 = -96000$ ккал/моль и теплоемкости Nb , NbO и O_2 , получаем:

$$\Delta Z_T^0 = -96080 - 0,56T \lg T - 0,63 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,08 \cdot 10^5 T^{-1} + 23,74T.$$

По этому уравнению имеем:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$\Delta Z_T^0, \text{ ккал/моль}$	-89520	-79365	-69100	-59020

§ 29. ГАЛОГЕНИДЫ НИОБИЯ

Пятихлористый ниобий NbCl_5 ($M = 270,195$)

Кристаллическая структура NbCl_5 кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами решетки $a = 18,30 \text{ \AA}$, $b = 17,96 \text{ \AA}$, $c = 5,888 \text{ \AA}$, $\beta = 90,6^\circ$ [19]. На одну ячейку приходится 12 молекул NbCl_5 .

Плотность NbCl_5 . Плотность NbCl_5 по Бальке и Сми-ту [20] составляет $2,73-2,77 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления NbCl_5 . Температура плавления, по данным различных авторов [21-28], находится в интервале $194-212^\circ\text{C}$. В сводке Россини [29] рекомендуется $t_{\text{пл}} = 210^\circ\text{C}$. Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют $t_{\text{пл}} = 205^\circ\text{C}$. Наиболее новая величина — $203,4^\circ\text{C}$ [27].

Давление насыщенного пара NbCl_5 . Нормальная температура кипения NbCl_5 лежит в интервале $240-254^\circ\text{C}$ [13-28, 30]. Температуры кипения при различных давлениях определяли Тарасенков и Командин [25] и Эйнскоф, Холт и Траузе [27]. Динамическим методом пользовались Опыхтица и Флейшер [30]. Статическим методом пользовались Тарасенков и Командин [25], и Александер и Фейербротер [26]. Данные различных авторов приведены в табл. 214.

Таблица 214

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА NbCl_5
ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм}$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм}$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм}$	Литературный источник
23	9	[25]	172,5	57	[25]	190,5	148,4	[30]
90	14	[25]	177,5	68	[25]	191,4	134,0	[25]
100	0,74	[30]	181	81,5	[25]	193	153,0	[25]
129,6	4,3	[26]	181	85,7	[30]	196,9	169,5	[25]
135	21	[25]	181,5	61,9	[26]	197,8	180,0	[25]
150,1	11,3	[26]	183,5	90,5	[25]	199	191,5	[25]
151	13,2	[30]	184,9	97,5	[25]	199,0	151,9	[26]
153	29	[25]	187,2	109,0	[25]	200,5	215,8	[30]
160,5	37,5	[25]	188,6	115,5	[25]	203,5	237,5	[25]
160,6	19,7	[26]	188,9	121,0	[25]	204,7	132,6	[26]
170,6	32,7	[26]	190,1	93,6	[26]	206,7	251	[25]

Продолжение табл. 214

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм}$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм}$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм}$	Литературный источник
209,1	234,9	[26]	228	502	[25]	241	760	[30]
210,5	331,2	[30]	229,9	520	[25]	241,5	674	[25]
211	263	[25]	230	590	[30]	242	686	[25]
212,1	258,4	[26]	230,5	547	[25]	243,3	595,6	[26]
215	278	[25]	230,6	430,0	[26]	243,5	700	[25]
216,3	290,5	[26]	231,5	548	[25]	243,8	717	[25]
216,5	341	[25]	231,5	549	[25]	248,5	739	[25]
218	374,5	[25]	232	567	[25]	245	741	[25]
219	405	[25]	232,8	565	[25]	245,3	741	[25]
219,5	489,3	[30]	234	573	[25]	245,7	752	[25]
220,1	324,4	[26]	234,5	588	[25]	246	757	[25]
221	427	[25]	235,0	591	[25]	246,6	766	[25]
223,5	357,4	[26]	235,5	596	[25]	247	766	[25]
223,9	454	[25]	236,0	497,7	[26]	248,0	659	[26]
225	516,9	[30]	239	633	[25]	251,0	718,8	[26]
227	485,5	[25]	239,3	537,5	[26]	254,6	778,5	[26]
227,4	395,6	[26]	240	664	[25]			

Эйнскоф, Холт и Траузе [27] приводят опытные величины лишь в виде графиков и дают уравнение для давления насыщенного пара NbCl_5 в интервале давлений 680—900 мм рт. ст.

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,201 - \frac{2770}{T}$$

Шефер, Байер и Леман [32], критически оценивая данные работ [25, 26, 30], предлагают использовать для расчета давлений насыщенного пара NbCl_5 (мм рт. ст.) следующие уравнения: для NbCl_5 (тв)

$$\lg P = -\frac{4370}{T} + 11,51;$$

для NbCl_5 (ж)

$$\lg P = -\frac{2870}{T} + 8,37.$$

По этим уравнениям получено:

$t, ^\circ\text{C}$	130	150	170	190	210	220	230	240	250
$P, \text{мм рт. ст.}$	4,7	15,1	44,7	117,5	269,2	354,8	457	603	760

Теплоты плавления и испарения NbCl_5 . Теплота плавления NbCl_5 , по данным Александра и Фейербротера [26], при температуре 210° составляет 7700 кал/моль.

Россини [29] рекомендует $L_{\text{пл}} = 8500$ кал/моль (210°), Кубашевский, Эванс [31] — 6900 кал/моль (205°).

Теплота испарения по некоторым литературным данным приведена в табл. 215.

Таблица 215

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ NbCl_5

$t, ^\circ\text{C}$	$L_{\text{исп}}$ кал/моль	Автор	Год	Литературный источник
210	13200	Александр, Фейербротер	1949	[26]
205	13100	Шефер и др.	1952	[32]
203,4	12600	Эйнскоф, Холт, Траузе	1957	[27]

Россини [29] рекомендует $L_{\text{исп}} = 11800$ кал/моль. Теплоту образования NbCl_5 см. в табл. 216.

Таблица 216

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ NbCl_5

$-\Delta H_{298}^\circ$ ккал/моль	Автор	Год	Литературный источник
188*	Шефер, Каленберг	1958	[33]
190	Шефер	1959	[34]
190,60	Гросс	1960	[35]

* Величина оценочная.

Четыреххлористый ниобий NbCl_4 ($M = 234,722$)

Шефер и Байер [36] измеряли давление насыщенного пара NbCl_4 в присутствии NbCl_5 для подавления диспропорционирования NbCl_4 при температурах, указанных ниже:

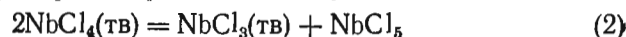
$t, ^\circ\text{C}$	304,2	338,3	350,1	373,9
$P, \text{мм рт. ст.}$	$3,8 \pm 1$	$8,9 \pm 1$	$18,6 \pm 2$	44,1

В интервале температур 304—374°С они предлагают для расчета давления насыщенного пара NbCl_4 уравнение

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 12,30 - \frac{6870}{T}$$

Теплота возгонки NbCl_4 равна 31,4 ккал/моль при 304—374°С [36]. Энтальпия образования NbCl_4 , по Шеферу [35], $\Delta H_{298}^0 = -166,0$ ккал/моль.

Реакция диспропорционирования NbCl_4



Для этой реакции Шефер, Байер и Леман [32] определили давление NbCl_5 :

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 13,16 - \frac{6190}{T} (203-313^\circ\text{C}).$$

По этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	200	220	240	260	280	300	320
$P, \text{мм рт. ст.}$	1,2	4,1	12,5	36	93	230	531

Изменение изобарного потенциала реакции диспропорционирования NbCl_4 может быть найдено по уравнению

$$\Delta Z^0 = -RT \ln P_{\text{NbCl}_5};$$

$$\Delta Z_T^0 = 28300 - 47,0T \quad (\pm 1 \text{ ккал}, 475-590^\circ\text{K}). \quad [31]$$

Оксихлорид ниобия NbOCl_3 .

Давление насыщенного пара NbOCl_3 измеряли Черепнев [37] в интервале температур 237—360°С и Шефер [38] при 300—332°С. В табл. 217 приведены значения давления насыщенного пара в мм.рт.ст.

Таблица 217
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА NbOCl_3

$t, ^\circ\text{C}$	Давление $P, \text{мм рт. ст.}$		$t, ^\circ\text{C}$	Давление $P, \text{мм рт. ст.}$	
	[37]	[38] *		[37]	[38] *
240	13,76	—	290	206	129
250	20,8	—	300	285	209
270	62,0	52,5	310	—	309
280	115,0	83	320	—	468

* Рассчитано из уравнения Шефера [38].

Шефер [38] предложил для своих данных NbOCl_3 при 300—332°С уравнение:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 13,043 - \frac{6150}{T}$$

Из этого уравнения температура возгонки NbOCl_3 равна 332°С и теплота возгонки 28,1 ккал/моль при 300—332°С. По Шеферу [35] теплота образования NbOCl_3 $\Delta H_{298}^0 = -210,2$ ккал/моль.

Пятифтористый ниобий NbF_5 ($M = 187,91$)

Плотность NbF_5 . Плотность твердого NbF_5 $d_{18} = 3,2932$ (точность 3%). Плотность жидкого NbF_5 [40] определяется уравнением:

$$d_t = 2,8026 - 9,81 \cdot 10^{-4}T - 6,16 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Температура плавления NbF_5 приведена в табл. 218.

Таблица 218

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ NbF_5

$t, ^\circ\text{C}$	Автор	Год	Литературный источник
75,5	Руфф, Шиллер	1911	[39]
80,0	Фейербротер, Райт	1951	[40]
$78,9 \pm 0,2$	Джанкинс и др.	1952	[41]

Давление насыщенного пара NbF_5 . Нормальная температура кипения лежит в интервале 217—235°С [39—41]. В более новых работах предлагаются 234,9° [40] и 233,3°С [41]. В табл. 217 представлены данные по давлению насыщенного пара NbF_5 Руффа и Шиллера [39]. В табл. 219 представлены данные по давлению насыщенного пара NbF_5 Руффа и Шиллера [39].

Таблица 219

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА NbF_5

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$
182,0	290,0	199,5	422,6	212,5	563,2
184,5	303,1	204,5	467,1	214,5	697,2
191,6	329,7	208,4	504,7	216,5	750,4
194,5	358,9				

Фейербротер и Райт [40] свои опытные данные при 80—225° С выражают уравнением:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,439 - \frac{2824}{T}.$$

По Джанкинсу и др. [41] давление насыщенного пара определяется уравнениями:

при 25—78,9° С,

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 14,397 - 4900/T,$$

при 78,9—233° С

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,3716 - 2779,3/T.$$

В табл. 220 приведены значения давления насыщенного пара NbF_5 , рассчитанные по уравнениям Фейербротера и Райта [40] и Джанкинса и др. [41]. Они удовлетворительно согласуются между собой и значительно ниже старых данных Руффа и Шиллера.

Таблица 220

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА NbF_5

$t, ^\circ\text{C}$	Давление P , мм рт. ст.		$t, ^\circ\text{C}$	Давление P , мм рт. ст.		$t, ^\circ\text{C}$	Давление P , мм рт. ст.	
	[40]	[41]		[40]	[41]		[40]	[41]
25	—	0,0091	100	7,4	8,4	180	160	173
40	—	0,055	120	18	20	200	295	314
60	—	0,48	140	40	44	220	514	543
80	2,8	3,2	160	83	90	230	670	703

Теплоты плавления и испарения NbF_5 . Теплота плавления при 78,9° С $L_{\text{пл}} = 8600 \text{ кал/моль}$ [41]. Используя данные работы Джанкинса и др. [41], Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют $L_{\text{исп}} = 12500 \text{ кал/моль}$ при 233° С, и $L_{\text{исп}} = 14300 \text{ кал/моль}$ при 25° С и $L_{\text{возг}} = 22400 \text{ кал/моль}$ при 79° С и $L_{\text{возг}} = 23000 \text{ кал/моль}$ при 25° С.

Пентабромид ниобия NbBr_5 ($M = 492,49$)

Кристаллическая структура NbBr_5 . Пентабромид ниобия по данным Цалкина и Ландса [19] изоморфен с пятихлористым ниобием.

Температура плавления NbBr_5 . Температура плавления NbBr_5 равна 267° С [31].

Давление насыщенного пара NbBr_5 . Давление насыщенного пара NbBr_5 статическим методом изучали Александр и Фейербротер [26]. Их данные представлены в табл. 221.

Таблица 221

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА NbBr_5

$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.
207,5	0,5	281,8	93,8	321,2	274,6	343,1	491,7
222,3	1,8	289,5	116,7	324,1	293,6	345,5	525,6
239,9	13,9	293,6	130,2	329,1	336,4	347,3	550,4
244,1	17,6	299,9	154,9	330,7	350,4	351,1	596,7
255,7	32,4	306,5	185,5	334,2	385,5	353,5	639,3
261,1	43,9	308,5	198,3	336,4	402,5	358,3	697,8
268,7	60,5	313,5	223,5	340,0	447,3	361,7	747,6
276,8	81,6	317,2	246,5				

По Александру и Фейербротеру [26] давление насыщенного пара (мм рт. ст.) определяется уравнением:

$$\lg P = 9,33 - \frac{4085}{T}$$

Нормальная температура кипения из этого уравнения 261° С. Теплота испарения NbBr_5 $L_{\text{исп}} = 18700 \text{ кал/моль}$ [31].

Трибромид ниобия NbBr_3 ($M = 332,658$)

При восстановлении водородом при 500° С получается NbBr_3 [42]. Около 925° С NbBr_3 разлагается на Nb и NbBr_5 .

Трифторид ниобия NbF_3 ($M = 149,91$)

Кристаллизуется в кубической системе. Параметр решетки $a = 3,895 \text{ кХ}$ [42]. Плотность $d_{25}^4 = 4,02 \text{ г/см}^3$.

§ 30. КАРБИДЫ НИОБИЯ

В системе Nb—C различные авторы находят карбиды NbC [43—54], Nb_4C_3 [55], Nb_2C [56, 48, 53] и Nb_4C [57]. Брауер, Реннер и Вернет [48] указывают на наличие в системе Nb—C двух областей гомогенности: $\text{NbC}_{1,0-0,72}$ — монокарбидная фаза с решеткой типа NaCl и параметрами $a = 4,4572-4,4243 \text{ кХ}$, $\text{NbC}_{1,0-0,72}$ — субкарбидная фаза с гексагональной решеткой и параметрами $a = 3,1198-3,1109 \text{ кХ}$, $c = 4,958-4,944 \text{ кХ}$. Такие же по ширине области гомогенности нашли Алямовский, Гельд и Швейкин [53].

Плотность NbC. Плотность карбида NbC равна $7,56 \text{ г/см}^3$ [47]; $7,82 \text{ г/см}^3$ [45].

Температура плавления NbC. Согласно данным Фридриха и Зиттига [54] карбид ниобия плавится при температуре 4000—4100° К. Агте и Альтертум [46] нашли температуру плавления равной $3500 \pm 125^\circ \text{К}$. В настоящее время принята температура плавления, равная 3500°С .

Энтальпия. Энтальпию карбидов ниобия измеряли Гельд и Кусенко [92]. Их данные, относящиеся к карбидам с брутто-формулами NbC_{0,50}, NbC_{0,749}, NbC_{0,867} и NbC_{1,00}, представлены в табл. 222. Для энтальпии этих карбидов предложены уравнения [92] в интервале температур 298—1800° К:

для NbC_{0,50}

$$H_T - H_{298}^\circ = 7,94T + 0,750 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,025 \cdot 10^5 T^{-1} - 2776,$$

для NbC_{0,749}

$$H_T - H_{298}^\circ = 8,95T + 1,127 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,26 \cdot 10^5 T^{-1} - 3190,$$

для NbC_{0,867}

$$H_T - H_{298}^\circ = 9,70T + 0,995 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,51 \cdot 10^5 T^{-1} - 3485,$$

для NbC_{1,00}

$$H_T - H_{298}^\circ = 10,79T + 0,863 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 4013.$$

Таблица 222

ЭНТАЛЬПИЯ КАРБИДОВ НИОБИЯ

NbC _{1,00}		NbC _{0,867}		NbC _{0,749}		NbC _{0,50}	
T, °К	H _T - H ₂₉₈ [°] кал/моль	T, °К	H _T - H ₂₉₈ [°] кал/моль	T, °К	H _T - H ₂₉₈ [°] кал/моль	T, °К	H _T - H ₂₉₈ [°] кал/моль
403	1020	457	1463	453	1334	410	858
534	2408	509	1999	525	2058	544	1978
602	3128	625	3212	647	3240	598	2412
697	4201	727	4336	726	4071	713	3388
805	5506	842	5575	830	5177	808	4222
895	6604	908	6312	904	5975	907	5166
992	7748	1016	7524	1041	7455	1010	5996
1105	9192	1088	8393	1085	7974	1099	6925
1199	10338	1196	9636	1190	9147	1203	7903
1292	11536	1316	11113	1291	10333	1303	8904
1402	12968	1402	12251	1401	11684	1395	9840
1500	14250	1520	13687	1511	13014	1554	11486
1790	18213	1721	16253	1763	16172	1703	12987

Для температурной зависимости теплоемкостей карбидов Гельд и Кусенко [92] получили:

для NbC_{0,50}

$$C_p = 7,94 + 1,50 \cdot 10^{-3}T - 1,025 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для NbC_{0,749}

$$C_p = 8,95 + 2,254 \cdot 10^{-3}T - 1,26 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для NbC_{0,867}

$$C_p = 9,70 + 1,99 \cdot 10^{-3}T - 1,51 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для NbC_{1,00}

$$C_p = 10,79 + 1,726 \cdot 10^{-3}T - 2,15 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

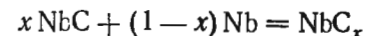
Рассчитанные по этим уравнениям значения C_p представлены в табл. 223.

Таблица 223

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАРБИДОВ НИОБИЯ

T, °К	C _p , кал/моль · град			
	NbC _{0,50}	NbC _{0,749}	NbC _{0,867}	NbC _{1,00}
298	7,24	8,20	8,59	8,88
400	7,90	9,06	9,55	10,14
600	8,56	9,95	10,47	11,23
800	8,98	10,56	11,06	11,83
1000	9,34	11,08	11,54	12,30
1200	9,67	11,57	11,98	12,71
1400	9,99	12,04	12,41	13,10
1600	10,30	12,51	12,83	13,47
1800	10,61	12,97	13,23	13,83

Энтропия NbC. Кубашевский и Эванс [31] для NbC рекомендуют энтропию $S_{298}^\circ = 8,9 \pm 0,7$ кал/моль · град. Гельд и Кусенко [92] используют значение энтропии $S_{298}^\circ = 9,0$ кал/моль · град и рассчитывают энтропии карбидов состава NbC_x, полагая, что для реакции



$$\Delta S^\circ = 0.$$

$$S_{298}^\circ, \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad \dots \quad \text{NbC}_{0,50} \quad \text{NbC}_{0,749} \quad \text{NbC}_{0,867} \quad \text{NbC}_{1,00}$$

$$\dots \quad 8,74 \quad 8,86 \quad 8,93 \quad 9,0$$

Используя значения энтропии NbC $S_{298}^\circ = 8,9$ и NbC_{0,5} $S_{298}^\circ = 8,6$, энтальпии и теплоемкости NbC и NbC_{0,5}, получаем:

для NbC

$$S_T^0 = -54,31 + 25,85 \lg T + 1,726 \cdot 10^{-3} T + 1,08 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для NbC_{0,5}

$$S_T^0 = -37,67 + 18,29 \lg T + 1,50 \cdot 10^{-3} T + 0,51 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для NbC

$$\Phi'' = -85,2 + 24,85 \lg T + 0,863 \cdot 10^{-3} T - 1,08 \cdot 10^5 T^{-2} + 4013 \cdot T^{-1},$$

для NbC_{0,5}

$$\Phi'' = -45,61 + 18,29 \lg T + 0,75 \cdot 10^{-3} T - 0,51 \cdot 10^5 T^{-2} + 2776 \cdot T^{-1}.$$

В табл. 224 представлены значения S_T^0 и Φ'' для NbC_{0,5} и NbC_{1,00}, рассчитанные по этим уравнениям.

Таблица 224

ЭНТРОПИЯ И Φ'' ДЛЯ КАРБИДОВ НИОБИЯ, кал/моль · град

T, °K	NbC _{0,5}		NbC _{1,00}		T, °K	NbC _{0,5}		NbC _{1,00}	
	S_T^0	Φ''	S_T^0	Φ''		S_T^0	Φ''	S_T^0	Φ''
298	8,6	8,6	8,9	8,9	1200	20,49	13,88	24,36	15,72
400	10,84	8,90	11,72	9,94	1400	22,00	14,99	26,35	17,10
600	14,18	10,14	16,07	10,85	1600	23,35	15,91	28,11	18,37
800	16,71	11,48	19,39	12,59	1800	24,59	16,80	29,72	19,55
1000	18,75	12,74	22,08	14,22					

Теплота образования карбидов ниобия. Теплота образования карбидов ниобия приведена в табл. 225.

Таблица 225

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ НИОБИЯ

Состав	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Автор	Год	Литературный источник
NbC _{1,00}	34,8	Гельд, Кусенко	1960	[59, 92]
NbC _{1,00}	33,6	Ма, Бойль	1955	[58]
NbC _{0,990}	34,3	Гельд, Кусенко	1960	[59, 92]
NbC _{0,9445}	31,75	Ма, Бойль	1955	[58]
NbC _{0,936}	34,0	Гельд, Кусенко	1960	[59, 92]
NbC _{0,877}	33,1			
NbC _{0,749}	30,3			
NbC _{0,50}	22,71			

В табл. 226 представлены данные по горению карбидов ниобия разных составов, полученные Кусенко и Гельдом [59].

Таблица 226

ЭНТАЛЬПИЯ ГОРЕНИЯ КАРБИДОВ НИОБИЯ

Общий состав	Разовый состав	Энтальпия горения $-\Delta H_{298}^0$, ккал/г
NbC _{1,422}	NbC _{1,00} + C _{своб}	2992,4
NbC _{1,029}	NbC _{0,990} + C _{своб}	2771,4
*NbC _{0,9445}	NbC _{0,9445}	2730,1
NbC _{0,936}	NbC _{0,936}	2719,3
NbC _{0,877}	NbC _{0,877}	2693,8
NbC _{0,749}	NbC _{0,749}	2643,7
NbC _{0,600}	NbC _{0,72} + NbC _{0,50}	2594,0
NbC _{0,530}	NbC _{0,72} + NbC _{0,50}	2571,2
NbC _{0,342}	NbC _{0,39} + Nb	2528,2
NbC _{0,170}	NbC _{0,39} + Nb	2503,0

* Данные Ма и Бойля [58].

Кубашевский и Эванс [31] для теплоты образования карбида NbC_{1,00} рекомендуют величину $\Delta H_{298}^0 = -33,7$ ккал/моль.

Авторы настоящего сборника, считая возможным пользоваться для расчетов величинами $\Delta H_{298}^0 = -33,0$ ккал/моль для NbC_{1,00}, $\Delta H_{298}^0 = -28,4$ ккал/моль для NbC_{0,72} и $\Delta H_{298}^0 = -21,0$ ккал/моль для NbC_{0,5}.

Используя эти значения теплоты образования и теплоемкости Nb, C, NbC и NbC_{0,5}, рекомендуемые в настоящем сборнике, получаем уравнения зависимости теплоты образования от температуры:

$$\Delta H_T^0 = -33980 + 2,45 \cdot T - 0,927 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,98 \cdot 10^5 T^{-1},$$

для NbC_{0,5}

$$\Delta H_T^0 = -21400 + 0,945 T - 0,385 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям величины следующие:

t, °C	25	500	1000	1500
$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	33000	32510	32290	32500

для NbC_{0,5}

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$-\Delta H_T^0, \text{ кал/моль}$	21000	20840	20790	20960

Энтродия образования карбидов ниобия. Используя S_{298}^0 для Nb, C, NbC и NbC_{0,5}, рекомендуемые в этом сборнике, получаем $\Delta S_{298}^0 = -1,20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ для NbC и $\Delta S_{298}^0 = -1,38 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ для NbC_{0,5}.

Изобарный потенциал образования карбидов ниобия. Для NbC:

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -32640 \text{ кал/моль},$$

для NbC_{0,5}

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -20590 \text{ кал/моль}.$$

Температурная зависимость изобарного потенциала образования

для NbC

$$\Delta Z_T^0 = -33980 - 5,64T \lg T + 0,927 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 0,49 \cdot 10^{+5}T^{-1} + 17,79T,$$

для NbC_{0,5}

$$\Delta Z_T^0 = -21400 - 2,18T \lg T + 0,385 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 0,22 \cdot 10^{+5}T^{-1} + 7,75T.$$

Рассчитанные по этим уравнениям величины следующие:

для NbC

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$-\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$	32640	32200	31890	31890

для NbC_{0,5}

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$-\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$	20590	20020	19310	18990

§ 31. НИТРИДЫ НИОБИЯ

В системе Nb — N различные авторы находят нитриды NbN [60, 47, 56, 57, 61—63] и Nb₂N [56, 57, 62, 63].

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура NbN — гранецентрированная кубическая [47, 57, 61, 62] с параметром решетки $a = 4,375 \text{ \AA}$ [64]. Нитрид Nb₂N имеет гексагональную плотную упаковку атомов с параметрами решетки $a = 3,058 \text{ \AA}$ и $c = 4,961 \text{ \AA}$ [56], $a = 3,017 \text{ \AA}$ и $c = 5,580 \text{ \AA}$ [57].

Плотность нитрида NbN равна $8,4 \text{ г/см}^3$ [60]. Рентгенографическая плотность $8,48 \text{ г/см}^3$ [64].

Температура плавления NbN. Температура плавления NbN около 2300°K [60].

Теплоемкость NbN. Армстронг [66] измерил теплоемкость NbN в интервале температур $11\text{—}21^\circ\text{K}$:

$T, ^\circ\text{K}$	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
$C_p, \text{ кал/г} \cdot \text{град}$	0,0390	0,0468	0,0612	0,0791	0,0874
$T, ^\circ\text{K}$	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
$C_p, \text{ кал/г} \cdot \text{град}$	0,0848	0,0983	0,1123	0,1300	0,1535

Келли [67] для температурной зависимости теплоемкости NbN рекомендует уравнение:

$$C_p = 8,69 + 5,40 \cdot 10^{-3}T \quad (5\%, \quad 298\text{—}600^\circ\text{K}).$$

Из этого уравнения получаем:

$T, ^\circ\text{K}$	300	350	400	450	500	550	600
$C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	10,51	10,58	10,85	11,12	11,39	11,66	11,93

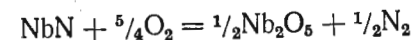
Энтальпия NbN. Из уравнения для теплоемкости Келли [67] получаем для энтальпии NbN

$$H_T - H_{298}^0 = -2730 + 8,69T + 2,70 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения следующие:

$T, ^\circ\text{K}$	400	500	600
$H_T - H_{298}^0, \text{ кал/моль}$	1080	2190	3460

Теплота образования NbN. Нейман, Крегер и Кунц [65] оценили теплоту образования NbN равной $\Delta H_{298}^0 = -59,0 \text{ ккал/моль}$. Ма и Геллерт [68] определяли теплоту сгорания NbN в калориметрической бомбе. Для реакции



ими было найдено $\Delta H_{298}^0 = -170,83 \text{ ккал/моль}$ и отсюда для теплоты образования NbN $\Delta H_{298}^0 = -56,8 \text{ ккал/моль}$. Используя эту величину и теплоемкости Nb, N₂ и NbN, рекомендуемые в настоящем сборнике, получаем температурную зависимость теплоты образования:

$$\Delta H_T^0 = -56885 - 0,30T + 1,965 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения следующие:

$T, ^\circ\text{K}$	400	500	600
$-\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	55690	56540	56360

Энтропия и изобарный потенциал образования. Ма и Геллерт [68], принимая $\Delta S_{298}^\circ = -22,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, рассчитали: $\Delta Z_{298}^\circ = -50,0 \text{ ккал/моль}$.

§ 32. СИЛИЦИДЫ НИОБИЯ

В системе Nb—Si различные авторы находят силициды Nb_4Si [72], Nb_2Si [71], Nb_5Si_3 [72, 73], Nb_3Si_2 [73] и NbSi_2 [70—72]. Температура плавления. NbSi_2 плавится ниже 2000°C [70]. По другим данным температура плавления NbSi_2 — 1950°C [64], 1930°C [72]. Nb_5Si_3 плавится при 2480°C [72]. Плотность NbSi_2 $5,29 \text{ г/см}^3$ [64].

§ 33. СУЛЬФИДЫ НИОБИЯ

Хэгг и Шенберг [74] в системе Nb—S нашли сульфиды NbS с областью гомогенности $\text{NbS}_{0,9-1,2}$ и NbS_2 .

§ 34. БОРИДЫ НИОБИЯ

В системе Nb—B различные авторы находят бориды NbB_2 [75—79] NbB [77, 78, 79], Nb_3B , Nb_2B [77] и Nb_3B_4 [77, 78]. Из всех этих соединений лишь NbB и NbB_2 устойчивы при нагревании вплоть до температуры плавления [64]. Борид NbB_2 имеет гексагональную кристаллическую структуру с параметрами $a = 3,086 \text{ Å}$, $c = 3,306 \text{ Å}$ [64]. Борид NbB имеет орторомбическую кристаллическую структуру с параметрами решетки $a = 3,298 \text{ Å}$, $b = 8,729 \text{ Å}$ и $c = 3,166 \text{ Å}$.

Плотность бориды NbB_2 . Она равна $6,60 \text{ г/см}^3$. По другим данным $d_{15} = 6,4 \text{ г/см}^3$ [75]. Рентгенографическая плотность равна $7,21 \text{ г/см}^3$ [64].

Температура плавления NbB_2 . Температура плавления NbB_2 около 2900°C [64].

§ 35. ГИДРИДЫ НИОБИЯ

Гидриды ниобия с различным содержанием водорода получены различными авторами как путем непосредственного воздействия на металлический ниобий молекулярным и атомарным

водородом при повышенной температуре [5, 190, 191, 192, 193, 194, 195], так и действием различных восстановителей на галогидные и окисные соединения ниобия [196, 198], а также, например, при электролизе серной кислоты с ниобиевым катодом [8] и при взаимодействии в водной среде металлического ниобия с 10%-ным раствором плавиковой кислоты [197].

Мариньяк [196] впервые получил гидрид ниобия с 1,2% (вес.) водорода (соответственно формуле $\text{NbH}_{1,2}$) и считал его соединением NbH (см. также [57, 62, 199]). По мнению Мутмена, Вейса и Ридельбауха [5] в гидриде водород связан с ниобием не стехиометрически.

Кристаллическое строение гидрида ниобия методами рентгенографии изучалось многими авторами. В работе Я. С. Уманского [57] для гидрида NbH предложена объемноцентрированная кубическая решетка с ромбическим искажением, параметр $a = 3,42 \text{ Å}$. Ашерман и др. [62] определили, однако, решетку гидрида ниобия как гранецентрированную. Многие авторы [210, 215, 216, 217] указывали, что при комнатной температуре в системе Nb—H существуют две твердые гомогенные фазы переменного состава и двухфазная область между ними:

1. α -фаза — гомогенный твердый раствор на основе ниобия (от 0 до 10 ат % H), что соответствует формуле $\text{NbH}_{0,11}$ [209, 210]; по [215] — $\text{NbH}_{0,091}$. Тшебятковский и Сталинский [216, 217] установили, что при образовании твердого раствора до состава, выраженного формулой $\text{NbH}_{0,10}$, постоянная решетка меняется от 3,303 до 3,318 Å.

2. Брауэр и Герман [210] нашли, что гетерогенная область ($\alpha + \beta$) распространяется от $\text{NbH}_{0,11}$ до $\text{NbH}_{0,78}$. Кнолье [215] указал на двухфазную область в интервале $\text{NbH}_{0,09} - \text{NbH}_{0,83}$, а Тшебятковский и Сталинский [216, 217] — в интервале от $\text{NbH}_{0,10}$ до $\text{NbH}_{0,57}$.

3. β -фаза — вторая гидридная область гомогенности начинается от состава, соответствующего формуле $\text{NbH}_{0,70}$ [210], $\text{NbH}_{0,83}$ [215], $\text{NbH}_{0,57}$ [216, 217].

Содержание водорода в β -фазе растет до состава $\text{NbH}_{0,89}$ [210] по [216, 217] — $\text{NbH}_{0,86}$. Для соединения состава $\text{NbH}_{0,89}$ найдена [210] орторомбическая решетка с параметрами $a = 4,84 \text{ Å}$; $b = 4,90 \text{ Å}$; $c = 3,45 \text{ Å}$.

Сивертс и Хаген [192, 193] изучали изотермы и изобары растворимости водорода в металлическом ниобии; для изобары при 760 мм рт. ст. они получили значения растворимости водорода в ниобии в интервале температур $20-900^\circ\text{C}$ (табл. 227). Согласно данным Сивертса [192, 193] изотерма при 500°C подчиняется закону квадратного корня, изотермы при 300 и 400°C не

Таблица 227
РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В НИОБИИ

$t, ^\circ\text{C}$	Количество H_2 (в см^3) абсорбируе- мого 1 г Nb	$t, ^\circ\text{C}$	Количество H_2 (в см^3) абсорбируе- мого 1 г
20	(104)	500	47,4
200	(93,3)	550	29,7
300	88,0	600	18,5
350	83,6	700	9,7
400	76,8	800	6,1
450	65,6	900	4,0

Примечание. Значения в скобках получены экстраполяцией.

обнаруживают такой закономерности. Перминов [194] изучал влияние давления на растворимость водорода в ниобии при 620—680°С и нашел, что поглощение водорода в области составов от $\text{NbH}_{0,53}$ до $\text{NbH}_{0,73}$ также подчиняется закону квадратного корня. Гуллбрандсен и Андрю [190, 191] при изучении кинетики гидрирования ниобия и устойчивости получаемых при этом гидридных фаз установили, что абсорбция, довольно интенсивная при 250—360°С, уменьшается при повышении температуры до 560°С; это связано, вероятно, с разложением низкотемпературной формы гидрида. Последний устойчив при 10^{-6} мм рт. ст. до 250°С, при более высоких температурах разлагается. Поглощение водорода ниобием в интервале 560—900°С свидетельствует об образовании гидрида, более устойчивого при повышенных температурах. Этот гидрид устойчив в высоком вакууме (10^{-6} мм рт. ст.) до 1100°С, выше — разлагается.

В работе Албрехта, Малле и Гуда [218] система Nb—H изучена при 100—900°С и 10—1000 мм рт. ст. в интервале $N_{\text{Nb}} =$

Таблица 228
ТЕПЛОЕМКОСТЬ NbH

Интервал температур, °С	Средняя удельная теплоемкость \bar{C}_p , кал/г · град	Средняя молекулярная теплоемкость \bar{C}_p , кал/моль · град
0—100	0,0980—0,0987	9,3
0—210,5	0,0927—0,0923	8,8
0—301,5	0,0870—0,0871	8,3
0—440	0,0833—0,0835	7,9

$= 0,01—0,85$. Для гидрида состава $\text{NbH}_{0,60}$ ими была найдена теплота образования, равная -20610 кал/моль.

Плотность NbH по данным Мариньяка [196] составляет $\sim 6,0—6,6$ г/см³.

Теплоемкость гидрида ниобия NbH определена Крюсом и Нильсеном [199]. С ростом температуры теплоемкость NbH уменьшается, что объясняется отщеплением водорода при повышении температуры, следовательно, изменением состава гидрида. Их данные [199] приведены в табл. 228.

Глава VI

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛА
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ§ 36. ТАНТАЛ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 180,88$)

Кристаллическая структура, температура плавления и давление насыщенного пара

В литературе нет никаких данных о полиморфизме Та.

Кристаллическая структура тантала. Металлический тантал имеет кубическую объемноцентрированную решетку (типа Na) с параметром $a_0 = 3,2959 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ при 20°C [1]. Эдвардс, Спейсер и Джонстон [106] измерили параметры решетки при 18°C и в интервале температур $862\text{—}2222^\circ \text{C}$ и предложили уравнение зависимости a_0 от температуры:

$$a_{0,T} = a_0 [1 + 6,080 \cdot 10^{-6} (T - 291) + 7,50 \cdot 10^{-10} (T - 291)^2],$$

где a_0 — параметр решетки при 291°K .

Плотность тантала при $19,6^\circ \text{C}$ — $16,64 \text{ г/см}^3$ [107]. (См. также [1, 5, 8, 108, 110—113, 116]).

Коэффициент линейного расширения тантала. Согласно Гетцелю [3] могут быть приняты следующие коэффициенты линейного расширения тантала в интервалах температур от 0 до 1500°C :

Интервал температур, $^\circ \text{C}$	0—100	0—200	0—300	0—400	0—500	0—600
$\alpha \cdot 10^6$	6,5	6,5	6,5	6,5	6,6	6,6
Интервал температур, $^\circ \text{C}$	0—700	0—800	0—900	0—1000	20—1500	
$\alpha \cdot 10^6$	6,6	6,6	6,6	6,6	8,0	

Эти данные довольно хорошо согласуются с данными Вортинга [114] и Эдвардса, Спейсера, Джонстона [106] (см. также [115]).

Температура плавления тантала. В более старых работах [114, 118, 119, 120, 121, 122] данные по температуре плавления колеблются от 2800 до 3000°C . Гетцель [3] определил температуру плавления тантала равной 2996°C , это же значение

рекомендуют Мартини [117], Стэлл и Синке [18]. Россини [29] предлагает 2977°C .

Давление насыщенного пара тантала. Нормальная температура кипения тантала по данным Мотта [121], полученным оптическим методом, равна 5300°C ; это же значение рекомендуют Гетцель [3], Стэлл и Синке [18]. Мартини [117] предлагает принять температуру кипения тантала при 760 мм рт. ст. 6027°C , Кубашевский [31] — 6100°C .

Эдвардс, Джонстон и Блекборн [130] измеряли давление насыщенного пара тантала по методу Лангмюра в интервале температур $2624\text{—}2943^\circ \text{K}$. Их данные хорошо согласуются с данными Лангмюра и Вальтера [124] и расходятся с результатами работы Фиске [125]. Эдвардс, Джонстон и Блекборн [130] дали уравнение зависимости давления насыщенного

Рис. 6. Давление насыщенного пара тантала

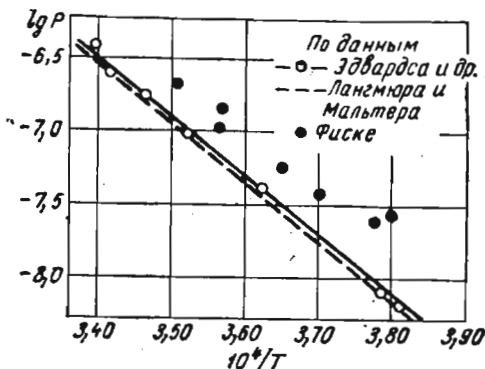


Таблица 229
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТАНТАЛА

T, °K	P, ат [130]	— R ln P, кал/моль · град			T, °K	P, ат [130]	— R ln P, кал/моль · град		
		[130]	[124]	[125]			[130]	[124]	[125]
2000	—	—	59,08	—	2800	—	—	33,09	—
2200	—	—	50,85	—	2804	—	—	—	31,33
2400	—	—	43,94	—	2807	—	—	—	31,09
2600	—	—	38,09	—	2839	$9,692 \cdot 10^{-8}$	32,09	—	—
2624	$6,216 \cdot 10^{-9}$	37,55	—	—	2850	—	—	—	30,59
2633	—	—	—	34,80	2888	$1,698 \cdot 10^{-7}$	30,98	—	—
2638	$7,390 \cdot 10^{-9}$	37,21	—	—	2925	$2,408 \cdot 10^{-7}$	30,28	—	—
2649	—	—	—	34,85	2948	$3,655 \cdot 10^{-7}$	29,45	—	—
2700	—	—	—	33,94	3000	—	—	28,71	—
2737	—	—	—	33,12	3200	—	—	24,90	—
2760	$3,966 \cdot 10^{-8}$	33,87	—	—					

пара тантала от температуры

$$R \ln P = -185,5 \cdot 10^3 T^{-1} + 3,7 \cdot 10^{-4} T - 8,4 \cdot 10^{-8} T^2 + 32,87.$$

В табл. 229 представлены экспериментальные данные, полученные в этих трех работах [124, 125, 130]. На рис. 6 графически показано сравнение этих данных.

Теплоемкость, теплота плавления и возгонки

Теплоемкость тантала. Ворлей, Цеманский и Боорзе [126] определили теплоемкость тантала в интервале 1,7—5° K; Кезом и Дезирант [127] — в интервале температур 1,3—4,8° K; Стеррит и Уоллес [128] измеряли теплоемкость тантала в интервале 12—550° K, Келли [129] от 53 до 298° K; Симон и Руеман [131] — в температурном интервале 71—78° K.

Теплоемкость тантала при высоких температурах определяли Егер и Венстра [8] в интервале 273—1828° K, Магнус и Хольцман [132] от 273° до 1173° K, Пирани [133] в температурном интервале 673—1673° K.

Результаты Симона и Руемана [131], по-видимому, не точны, они на 8% ниже данных Келли [129]; последние хорошо согласуются с новейшими данными Стеррита и Уоллеса [128]. Опытные величины для теплоемкости тантала при температурах выше 298° K, полученные Стерритом и Уоллесом [128], с точностью 3% совпадают с данными Егера и Венстра [8], Магнуса и Хольцмана [132]. В сводную табл. 228 включены указанные выше данные по истинным удельной и атомной теплоемкостям твердого тантала для температур от 12° K до 1873° K.

Стэлл и Синке [18] приводят величины истинной атомной теплоемкости тантала от 298 до 3000° K (см. табл. 230).

В табл. 231 приведены средние удельная и атомная теплоемкости твердого тантала, определенные рядом авторов.

Егер и Веевстра [8] по своим данным (273—1828° K) вывели уравнение (с точностью 1%):

$$C_p = 5,79 + 0,825 \cdot 10^{-3} T.$$

По этому уравнению:

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	500	900	1500
$C_p, \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$	6,04	6,10	6,43	6,76	7,25

Магнус и Хольцман [132] для своих данных (273—1173° K) дали уравнение (с точностью 2%):

$$C_p = 5,91 + 0,99 \cdot 10^{-3} T.$$

По этому уравнению:

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	500	900
$C_p, \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$	6,21	6,28	6,67	7,07

Таблица 230

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТАНТАЛА

Температура, °K	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град		
12	—	0,074	Стеррит, Уоллес	[128]
14	—	0,0115		
15	—	0,143		
16	—	0,175		
18	—	0,250		
20	—	0,338		
22	—	0,443		
24	—	0,564		
25	—	0,631		
26	—	0,703		
28	—	0,857		
30	—	1,006		
35	—	1,411		
40	—	1,824		
45	—	2,228	Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Симон, Русман Стеррит, Уоллес Келли Симон, Русман	[129] [128] [129] [128] [129] [128] [129] [128] [129] [128] [131] [128] [129] [131]
50	—	2,592		
53	—	2,81		
55	—	2,936		
55	—	2,95		
60	—	3,245		
60	—	3,26		
65	—	3,520		
65	—	3,54		
70	—	3,755		
70	—	3,80		
71,11	—	3,56		
71,44	0,0197	3,57		
71,74	—	3,59		
75	—	3,972		
75	—	4,03		
77,50	—	3,81	Стеррит, Уоллес Келли Симон, Русман Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес Келли Стеррит, Уоллес	[128] [129] [131] [128] [129] [128] [129] [128] [129] [128] [129] [128] [129] [128] [129]
77,82	0,0205	—		
77,90	—	3,84		
80	—	4,170		
80	—	4,22		
85	—	4,348		
85	—	4,40		
90	—	4,499		
90	—	4,55		
95	—	4,623		
95	—	4,68		
100	—	4,737		
100	—	4,78		
105	—	4,841		
105	—	4,87		
110	—	4,941		
110	—	4,97		

Продолжение табл. 230

Температура, °K	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град		
115	—	5,026	Стеррит, Уоллес	[128]
115	—	5,06	Келли	[129]
120	—	5,106	Стеррит, Уоллес	[128]
120	—	5,14	Келли	[129]
125	—	5,177	Стеррит, Уоллес	[128]
125	—	5,21	Келли	[129]
130	—	5,242	Стеррит, Уоллес	[128]
130	—	5,27	Келли	[129]
135	—	5,302	Стеррит, Уоллес	[128]
135	—	5,33	Келли	[129]
140	—	5,360	Стеррит, Уоллес	[128]
140	—	5,39	Келли	[129]
145	—	5,404	Стеррит, Уоллес	[128]
145	—	5,44	Келли	[129]
150	—	5,449	Стеррит, Уоллес	[128]
150	—	5,48	Келли	[129]
155	—	5,492	Стеррит, Уоллес	[128]
155	—	5,52	Келли	[129]
160	—	5,533	Стеррит, Уоллес	[128]
160	—	5,55	Келли	[129]
165	—	5,569	Стеррит, Уоллес	[128]
165	—	5,58	Келли	[129]
170	—	5,603	Стеррит, Уоллес	[128]
170	—	5,62	Келли	[129]
175	—	5,633	Стеррит, Уоллес	[128]
175	—	5,65	Келли	[129]
180	—	5,661	Стеррит, Уоллес	[128]
180	—	5,68	Келли	[129]
185	—	5,689	Стеррит, Уоллес	[128]
185	—	5,70	Келли	[129]
190	—	5,715	Стеррит, Уоллес	[128]
190	—	5,73	Келли	[129]
195	—	5,739	Стеррит, Уоллес	[128]
195	—	5,76	Келли	[129]
200	—	5,761	Стеррит, Уоллес	[128]
200	—	5,78	Келли	[129]
205	—	5,783	Стеррит, Уоллес	[128]
205	—	5,80	Келли	[129]
210	—	5,804	Стеррит, Уоллес	[128]
210	—	5,82	Келли	[129]
215	—	5,822	Стеррит, Уоллес	[128]
215	—	5,84	Келли	[129]
220	—	5,839	Стеррит, Уоллес	[128]
220	—	5,86	Келли	[129]
225	—	5,855	Стеррит, Уоллес	[128]
225	—	5,88	Келли	[129]
230	—	5,872	Стеррит, Уоллес	[128]
230	—	5,89	Келли	[129]

Продолжение табл. 230

Температура, °K	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град		
235	—	5,888	Стеррит, Уоллес	[128]
235	—	5,91	Келли	[129]
240	—	5,903	Стеррит, Уоллес	[128]
240	—	5,92	Келли	[129]
245	—	5,917	Стеррит, Уоллес	[128]
245	—	5,94	Келли	[129]
250	—	5,931	Стеррит, Уоллес	[128]
250	—	5,95	Келли	[129]
255	—	5,943	Стеррит, Уоллес	[128]
255	—	5,96	Келли	[129]
260	—	5,955	Стеррит, Уоллес	[128]
260	—	5,98	Келли	[129]
265	—	5,967	Стеррит, Уоллес	[128]
265	—	5,99	Келли	[129]
270	—	5,980	Стеррит, Уоллес	[128]
270	—	6,01	Келли	[129]
273,16	—	5,987	Стеррит, Уоллес	[128]
273,16	0,0322	6,024	Егер, Веенстра	[8]
273,16	—	6,174	Мангус, Хольцман	[132]
275	—	5,992	Стеррит, Уоллес	[128]
275	—	6,02	Келли	[129]
280	—	6,005	Стеррит, Уоллес	[128]
280	—	6,03	Келли	[129]
285	—	6,017	Стеррит, Уоллес	[128]
285	—	6,03	Келли	[129]
290	—	6,029	Стеррит, Уоллес	[128]
290	—	6,04	Келли	[129]
295	—	6,039	Стеррит, Уоллес	[128]
295	—	6,04	Келли	[129]
298,16	—	6,045	Стеррит, Уоллес	[128]
300	—	6,049		
305	—	6,058		
310	—	6,067		
315	—	6,075		
320	—	6,084		
325	—	6,092		
330	—	6,100		
335	—	6,109		
340	—	6,117		
345	—	6,126	Егер, Веенстра Мангус, Хольцман Стеррит, Уоллес	[8] [132] [128]
350	—	6,135		
355	—	6,144		
360	—	6,152		
365	—	6,160		
370	—	6,167		
373	0,03364	6,101		
373	—	6,275		
375	—	6,173		

Продолжение табл. 230

Температура, °K	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		
380	—	6,179	Стеррит, Уоллес	[128]
385	—	6,185		
390	—	6,191		
395	—	6,197		
400	—	6,203		
405	—	6,209		
410	—	6,216		
415	—	6,222		
420	—	6,229		
425	—	6,236		
430	—	6,244		
435	—	6,252		
440	—	6,259		
445	—	6,266		
450	—	6,274		
455	—	6,282		
460	—	6,289	Егер, Веенстра Магнус, Хольцман	[8] [132]
465	—	6,296		
470	—	6,304		
473	0,03407	6,179		
473	—	6,376		
475	—	6,311		
480	—	6,318		
485	—	6,326		
490	—	6,334		
495	—	6,341		
500	—	6,348		
505	—	6,355		
510	—	6,362		
515	—	6,368		
520	—	6,375		
525	—	6,382	Стеррит, Уоллес	[128]
530	—	6,390		
535	—	6,397		
540	—	6,404		
543,16	—	6,408		
573	0,03450	6,257		
573	—	6,477		
653	0,035	6,4		
673	0,03495	6,339		
673	—	6,578		
773	0,03540	6,420		
773	—	6,679		
873	0,03585	6,502		
873	—	6,780		
973	0,034	6,2		
973	0,03632	6,587		
1073	0,03679	6,672	Егер, Веенстра	[8]

Продолжение табл. 230

Температура, °K	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		
1073	—	6,982	Магнус, Хольцман	[132]
1173	0,036	6,5	Пирани	[133]
1173	0,03726	6,757	Егер, Веенстра	[8]
1173	—	7,082	Магнус, Хольцман	[132]
1273	0,03774	6,844	Егер, Веенстра	[8]
1373	0,043	7,8	Пирани	[133]
1373	0,03823	6,933	Егер, Веенстра	[8]
1473	0,03873	7,024		
1573	0,03923	7,115		
1673	0,0435	7,89	Пирани	[133]
1673	0,03974	7,207		
1773	0,04026	7,302	Егер, Веенстра	[8]
1873	0,04078	7,401		

Таблица 231

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТАНТАЛА

Температура, °C		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
t_1	t_2	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		
—	—	0,0346	6,32	Мутмон, Вейс, Ридель-баух	[5]
—185	+20	0,0326	5,92	Нордмайер, Бернулли	[134]
—183	—78	0,028	5,1		
—78	+14	0,032	5,8	Сименс	[135]
+14	+100	0,033	6,0		
+16	+100	0,0363	6,64	Болтон	[136]

Используя данные Егера, Веенстра [8], Магнуса, Хольцмана [132], Пирани [133], Келли [17] составил уравнение для теплоемкости твердого тантала:

$$C_p = 5,82 + 0,78 \cdot 10^{-3} T \quad (1\%, 298 - 1900^\circ \text{K})$$

По этому уравнению:

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	500	1000	1600
$C_p, \text{кал/г-атом} \cdot \text{град}$	5,84	5,90	6,21	6,60	7,068

Основные термодинамические величины, рекомендуемые для твердого тантала Стеллом и Синке [18], приведены в табл. 232.

Таблица 232
ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ,
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СТЭЛЛОМ И СИНКЕ [18] ДЛЯ ТВЕРДОГО ТАНТАЛА

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	S_T^0 кал/град·моль	$\Phi'' = -\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$ кал/моль·град
298	6,08	0	9,90	9,90
300	6,08	11	9,94	9,91
400	6,27	629	11,71	10,14
500	6,38	1260	13,13	10,61
600	6,46	1900	14,30	11,14
700	6,52	2550	15,30	11,66
800	6,57	3210	16,17	12,16
900	6,63	3870	16,95	12,65
1000	6,67	4530	17,65	13,12
1100	6,72	5200	18,29	13,57
1200	6,76	5880	18,87	13,97
1300	6,81	6550	19,42	14,39
1400	6,85	7240	19,92	14,75
1500	6,90	7930	20,40	15,12
1600	6,94	8620	20,84	15,46
1700	6,98	9310	21,26	15,79
1800	7,02	10010	21,66	16,10
1900	7,07	10720	22,04	16,40
2000	7,11	11430	22,41	16,70
2100	7,15	12140	22,76	16,98
2200	7,19	12860	22,09	17,25
2300	7,23	13580	23,41	17,51
2400	7,28	14300	23,72	17,77
2500	7,32	15030	24,02	18,01
2600	7,36	15770	24,31	18,25
2700	7,40	16510	24,58	18,47
2800	7,44	17250	24,85	18,69
2900	7,48	17990	25,11	18,91
3000	7,53	18740	25,37	19,13

Теплота плавления тантала. Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют для теплоты плавления тантала при 2980°C $L_{\text{пл}} = 5900 \pm 700$ кал/г-атом, Стэлл и Синке [18] для температуры 2997°C предлагает $L_{\text{пл}} = 7500$ кал/г-атом.

Теплота возгонки тантала. Эдвардс, Джонстон и Блекборн [130] на основании давления пара твердого тантала нашли теплоту возгонки тантала при абсолютном нуле $L_{\text{возг}}^{0^\circ\text{K}} = 185,5 \pm 0,3$ ккал/моль, что хорошо согласуется с $L_{\text{возг}}^{0^\circ\text{K}} = 185,4 \pm 0,3$ ккал/моль, полученной из данных Лангмюра и Мальтера [124] по скорости испарения тантала, и несколько отличается от $L_{\text{возг}}^{0^\circ\text{K}} = 181,2 \pm 0,9$ ккал/моль, вычисленной из менее точных данных Фиске [125].

Величины теплот возгонки, рекомендуемые в различных справочниках (ккал/моль) при 25°C : Россини и др. [29] — $185,0$; Кубашевский и Эванс [31] — $183,9 \pm 5$ (при 6100°C — $189,8 \pm 7$); Стэлл и Синке [18] — $186,8$ (при 5327°C — $180,0$).

Энтальпия и энтропия тантала, приведенные потенциалы

Энтальпия тантала. Из опытных данных по теплоемкости путем графического сглаживания и интерполирования Стеррит и Уоллес [128] нашли величины энтальпии твердого тантала:

$$\begin{aligned} \text{Температура, } ^\circ\text{K} & \dots\dots\dots 273,16 \quad 298,16 \quad 543,16 \\ H_T - H_0^\circ, \text{ кал/г-атом} & \dots\dots\dots 1207 \pm 1 \quad 1358 \pm 1 \quad 2885 \pm 3 \end{aligned}$$

Из уравнения теплоемкости Келли [17] для твердого тантала можно получить:

$$H_T - H_{298}^\circ = 5,82T + 0,39 \cdot 10^{-3} T^2 - 1770 (1\%; 298 - 1900^\circ\text{C}).$$

Величины $H_T - H_{298}^\circ$, рекомендуемые в справочнике Стэлла и Синке [18], приведены в табл. 232.

Энтропия тантала. В табл. 233 приведены величины S_{298}^0 , полученные из данных по теплоемкости твердого тантала при низких температурах графическим интегрированием с экстраполяцией к 0°K :

Таблица 233
ЭНТРОПИЯ ТАНТАЛА

S_{298}^0	Автор	Литературный источник	Год
$9,9 \pm 0,1$ $9,90 \pm 0,02$ $9,92 - 0,01$	Келли Клузиус, Лоза Стеррит, Уоллес	[129] [137] [128]	1940 1955 1958

Величины S_{298}^0 , рекомендованные в различных справочниках (кал/моль·град) Россини и др. [29] — $9,9$; Келли [17] — $9,94 \pm 0,1$; Стэлл и Синке [18] — $9,90$.

Рекомендуемые в справочнике Стэлла и Синке [18] величины приведены в табл. 230.

Функции Φ' и Φ'' . Эдвардс, Джонстон и Блекборн [130] предложили в своей работе уравнение для функции

$$\Phi' = -\frac{559}{T} + 9,773 \cdot 10^{-4} T + 9,6591 \lg T - 17,26.$$

Они рассчитали величины Φ' для некоторых температур:

Температура, °K	2624	2638	2760	2839	2888	2925	2948
Φ' , кал/моль · град	18,12	18,15	18,47	18,67	18,80	18,89	18,94

В табл. 230 приведены величины функции $\Phi'' = \frac{-Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$, рекомендуемые в справочнике Стэлла и Синке [18].

Идеальный одноатомный газ — тантал. Ниже приводится таблица основных термодинамических величин одноатомного идеального газа тантала, рассчитанная статическим методом Стэллом и Синке [18] из спектральных данных Ван ден Берга, Клинкаберга и Ван ден Боша [138] (табл. 234).

Таблица 234

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [18]
ДЛЯ ОДНОАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО ТАНТАЛА

T, °K	C_P кал/моль · град	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	S_T^0 кал/моль · град	$\Phi'' = -\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$ кал/моль · град	Образование Ta (тв) кал/моль	
					ΔH°	ΔZ°
298	4,99	0	44,24	44,24	186800	176561
300	4,99	9	44,27	44,24	186798	176499
400	5,08	512	45,72	44,44	186683	173079
500	5,28	1029	46,87	44,82	186569	169698
600	5,54	1570	47,86	45,25	186470	166334
700	5,83	2138	48,73	56,68	186388	162987
800	6,11	2735	49,53	46,12	186325	159637
900	6,38	3359	50,26	46,53	186289	156310
1000	6,62	4009	50,95	46,95	186279	152979
1100	6,84	4683	51,59	47,34	186283	149653
1200	7,04	5377	52,19	47,71	186297	146313
1300	7,22	6091	52,77	48,09	186341	142986
1400	7,38	6821	53,31	48,44	186381	139635
1500	7,51	7565	53,82	48,78	186435	136305
1600	7,63	8322	54,31	49,11	186502	132950
1700	7,73	9090	54,77	49,43	186580	129613
1800	7,82	9867	55,22	49,74	186657	126249
1900	7,89	10653	55,64	50,04	186733	122893
2000	7,96	11446	56,05	50,33	186816	119536
2100	8,02	12245	56,44	50,61	186905	116117
2200	8,08	13050	56,81	50,88	186990	112806
2300	8,13	13861	57,17	51,15	187081	109433
2400	8,18	14676	57,52	51,41	187176	106056
2500	8,22	15496	57,86	51,67	187266	102666
2600	8,26	16319	58,18	51,91	187349	99287
2700	8,29	17147	58,49	52,14	187437	95880
2800	8,32	17977	58,79	52,37	187527	92495
2900	8,35	18811	59,09	52,61	187621	89079
3000	8,38	19648	59,37	52,83	187708	85708

§ 37. ОКИСЛЫ ТАНТАЛА

В системе тантал — кислород различные авторы находят окислы: Ta_2O [139], Ta_2O_2 [136, 54, 140] и Ta_2O_5 , из которых достоверно установлено лишь существование пятиоксида тантала. Ta_2O_5 существует по меньшей мере в трех модификациях [139, 141, 142], температуры переходов между которыми точно не определены. Данные различных авторов расходятся.

Пятиокись тантала Ta_2O_5 ($M = 441,9$)

Плотность Ta_2O_5 . Плотность Ta_2O_5 по данным различных авторов колеблется в пределах 7,35—8,62 г/см³ [143—144].

Температура плавления Ta_2O_5 . Ta_2O_5 плавится при 1469°С по [145], при 1875°С по [146], при 1620°С по [147]. Россини и др. [29] рекомендуют 1890°С.

Теплоемкость Ta_2O_5 . Истинные теплоемкости при низких температурах измерялись Келли [148]. Его данные представлены в табл. 235.

Таблица 235

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ta_2O_5

T, °K	C_P кал/моль · град	T, °K	C_P кал/моль · град	T, °K	C_P кал/моль · град
53,4	5,872	115,7	16,19	214,2	26,88
57,6	6,623	124,9	17,49	224,5	27,71
62,1	7,480	134,9	18,86	234,7	28,54
66,6	8,353	145,0	20,10	245,2	29,34
70,9	9,142	154,7	21,23	255,8	30,15
75,4	9,971	165,0	22,33	265,8	30,65
81,5	10,93	174,6	23,34	275,5	31,14
86,2	11,70	184,4	24,29	285,0	31,76
95,6	13,12	194,6	25,20	294,2	32,10
105,3	14,70	203,4	26,04		

Опп [90] измерял энтальпию твердой Ta_2O_5 ; из его данных может быть получено уравнение температурной зависимости теплоемкости (в интервале 298—1800°K)

$$C_P = 37,00 + 6,56 \cdot 10^{-3}T - 5,92 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Ниже представлены значения теплоемкостей, рассчитанные по этому уравнению, в табл. 236 даны значения энтальпии.

Температура, °K	298	400	600	800
C_P , кал/моль · град	33,06	35,92	39,30	41,32
Температура, °K	1000	1200	1400	1600
C_P , кал/моль · град	42,97	44,46	45,88	47,27
				48,63

Таблица 236

ЭНТАЛЬПИЯ Ta_2O_5 по ОРРУ [90]

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль
395,6	3270	884,9	22650	1394,2	45090
488,4	6590	988,8	27150	1497,8	49860
596,5	10850	1083,6	31310	1590,3	54060
693,6	14750	1173,7	35260	1678,2	58340
787,9	18620	1285,2	40250	1802,6	64440

Энтальпия Ta_2O_5 . По этим опытным данным составлено уравнение для температурной зависимости энтальпии Ta_2O_5 (в интервале 298 — 1800° K) [90]:

$$H_T - H_{298}^0 = 37,00T + 3,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,92 \cdot 10^5 T^{-1} - 13309.$$

Рассчитанные по этому уравнению энтальпии Ta_2O_5 приведены ниже:

Температура, °K	400	600	800	1000
$H_T - H_{298}^0$, кал/моль	3430	10950	19130	27630
Температура, °K	1200	1400	1600	1800
$H_T - H_{298}^0$, кал/моль	36410	45390	54630	64220

Энтропия Ta_2O_5 . По данным для теплоемкостей Ta_2O_5 при низких температурах Келли [148] рассчитал $S_{298}^0 = 34,2 \pm \pm 0,4$ кал/моль · град. В этой величине 31,36 кал/моль · град получены графическим интегрированием и 2,83 кал/моль · град — за счет экстраполяции от 53,1° K до 0° K.

Используя уравнение Орра [90] для C_p , получаем следующую зависимость энтропии Ta_2O_5 от температуры (в интервале 298 — 1800° K):

$$S_T^0 = -181,9 + 85,21 \lg T + 6,56 \cdot 10^{-3}T + 2,96 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения S_T^0 представлены ниже:

Температура, °K	298	400	600	800
S_T^0 , кал/моль · град	34,2	44,28	59,58	71,17
Температура, °K	1000	1200	1400	1600
S_T^0 , кал/моль · град	80,58	88,55	95,50	101,73
				107,37

Комбинируя уравнения для $H_T - H_{298}^0$ и S_T^0 , получаем уравнение температурной зависимости функции (298 — 1800° K):

$$\Phi'' = -\frac{Z_T - H_{298}^0}{T} = \frac{H_T - H_{298}^0}{T} + S_T^0.$$

$$\Phi'' = -218,91 + 85,21 \lg T + 3,28 \cdot 10^{-3}T - 2,96 \cdot 10^5 T^{-2} + 13309 \cdot T^{-1}.$$

Ниже приведены рассчитанные по этому уравнению значения Φ'' :

Температура, °K	298	400	600	800
Φ'' , кал/моль · град	34,2	35,54	41,15	47,26
Температура, °K	1000	1200	1400	1600
Φ'' , кал/моль · град	53,01	59,29	63,12	67,56
				71,67

Теплота образования Ta_2O_5 . В табл. 237 приведены данные различных авторов, полученные после сжигания металлического тантала в калориметрической бомбе по реакции

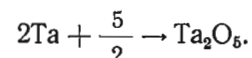


Таблица 237

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ta_2O_5

$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Автор	Год	Литературный источник
498,3	Муз, Парр	1924	[151]
480,5	Сивертс, Готта	1930	[152]
486,0	Беккер, Рот	1933	[96]
499,0	Нейман, Крегер, Кунц	1934	[65]
488,8	Хэмфри	1951	[153]
480,0	Смирнова, Ормонт	1955	[165]

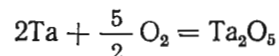
Россини [29] рекомендует величину $\Delta H_{298}^0 = -499,9$ ккал. В справочнике Кубашевского и Эванса [149] и в сводке Брюера [150] рекомендовано значение $\Delta H_{298}^0 = -489,0$ ккал, которое более предпочтительно. Используя эту величину и уравнения для теплоемкостей Ta , Ta_2O_5 и O_2 , рекомендуемые в настоящем сборнике, получаем следующее уравнение для температурной зависимости теплоты образования (в интервале 298 — 1800° K)

$$\Delta H_T^0 = -491550 + 4,58 \cdot T + 8,70 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,22 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Из этого уравнения получены следующие величины:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1500
$-\Delta H_T^0, \text{ кал/моль}$	489000	482650	456010

Энтродия образования Ta_2O_5 . По уравнению



из рекомендованных в этом справочнике величин S_{298}^0 определено $\Delta S_{298}^0 = -108,19 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Изобарный потенциал образования Ta_2O_5 . Из рекомендуемых величин этого сборника по третьему закону получаем $\Delta Z_{298}^0 = -456,74 \text{ ккал/моль}$. Используя величину $\Delta H_{298}^0 = -489,0 \text{ ккал/моль}$ и теплоемкости Ta (стр. 238), Ta_2O_5 (стр. 247) и O_2 (стр. 212), получаем уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -491550 - 10,548T \lg T - 8,70 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,61 \cdot 10^5 T^{-1} + 144,7T. \quad (1)$$

Кубашевский и Эванс [31] предлагают для расчета изобарного потенциала образования Ta_2O_5 уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -491550 - 20,7T \lg T + 168,4T. \quad (2)$$

Вычисленные по этим уравнениям величины следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	1000	1500
$-\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$ [1] . . .	456740	404370	363090	323070
$-\Delta Z_T^0, \text{ кал/моль}$ [2] . . .	456580	407540	358940	312160

§ 38. ГАЛОГЕНИДЫ ТАНТАЛА

Пятихлористый тантал TaCl_5 ($M = 358,235$)

TaCl_5 кристаллизуется в моноклинной системе (изоструктурен NbCl_5) с параметрами решетки $a_0 = 18,23 \text{ \AA}$; $b_0 = 17,76 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,86 \text{ \AA}$; $\beta = 90,6^\circ$ [154].

Плотность TaCl_5 . Плотность TaCl_5 составляет $3,68 \text{ г/см}^3$ [154—156].

Температура плавления TaCl_5 . Температура плавления по данным различных авторов [21, 23, 25—30, 157] находится в интервале $204\text{—}221^\circ\text{C}$. Наиболее новые величины — $216,5^\circ\text{C}$ [28] и 215°C [27].

Давление насыщенного пара TaCl_5 . Нормальная температура кипения TaCl_5 лежит в интервале $233\text{—}242^\circ\text{C}$ [23, 25—27, 30, 158]. Температуры кипения при различных давлениях определяли Тарасенков и Командин [25] и Эйнскоф, Холт и Траузе [27]. Динамическим методом пользовались Опыхтина и Флейшер [30]. Статическим методом пользовались Тарасенков и Командин [25] и Александер и Фейербротер [26]. Данные различных авторов приведены в табл. 238.

Таблица 238

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА TaCl_5

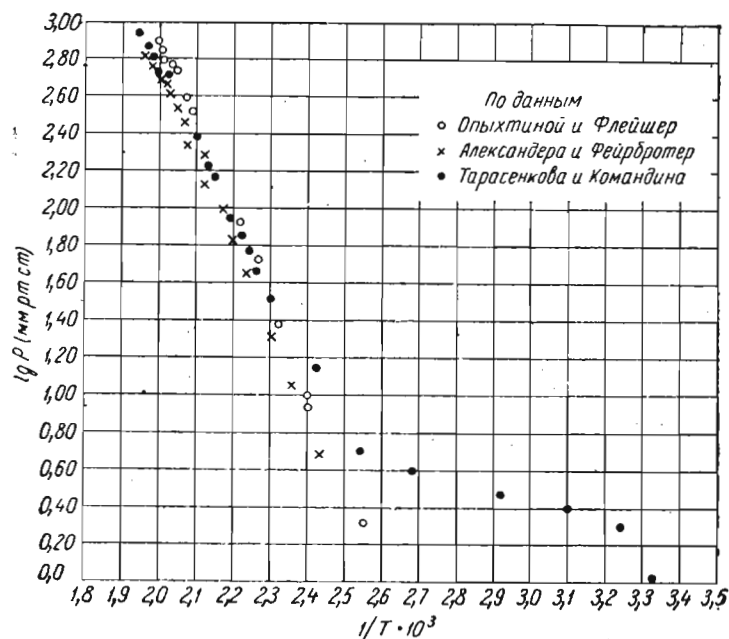
$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Литературный источник
28	1	[25]	181,5	67,3	[26]	223,4	498,4	[26]
36	2	[25]	184	87	[25]	225	605,3	[30]
50	2,5	[25]	188,6	97,6	[26]	227	594	[25]
70	3,0	[25]	195	144	[25]	227,4	558,5	[26]
100	4,0	[25]	196,0	141,1	[26]	230	698,0	[30]
120	5,0	[25]	197	176	[25]	230,1	595,7	[26]
120	2,1	[30]	199,5	205	[25]	231	668	[25]
139,1	4,8	[26]	200,7	180,2	[26]	232	684	[25]
141	13,0	[25]	203	241	[25]	233	760,0	[30]
143	9,0	[30]	205	325,6	[30]	233,5	696	[25]
143	9,9	[30]	205,9	228,8	[26]	234	724	[25]
150,8	11,3	[26]	210	387,2	[30]	234,3	671,5	[26]
159	23,7	[30]	210,7	291,2	[26]	235,5	732	[25]
161	20,4	[26]	214,8	348,4	[26]	236,5	761	[25]
162	33,0	[25]	218,7	418,6	[26]	237,5	780	[25]
169	46	[25]	219	534,9	[30]	238	790	[25]
170	52,9	[30]	221	565,2	[30]	238,1	741,7	[26]
173,6	42,9	[26]	221	535	[25]	238,5	798	[25]
174	58	[25]	221,1	468,5	[26]			
178	70	[25]	222	538	[25]			
180	89,4	[30]						

Эйнскоф, Холт и Траузе [27] приводят опытные величины лишь в виде графиков и дают уравнение для давления насыщенного пара TaCl_5 в интервале давлений $680\text{—}900 \text{ мм рт. ст.}$ (рис. 7):

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,543 - \frac{2865}{T}.$$

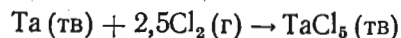
По этому уравнению:

$t, ^\circ\text{C}$	220	230	240	250
$P, \text{ мм рт. ст.}$	540	703	908	1161

Рис. 7. Давление насыщенного пара TaCl_5

Теплоты плавления, возгонки и испарения TaCl_5 . Россини [29] рекомендует теплоту плавления TaCl_5 $L_{\text{пл}} = 11,1$ ккал/моль при 484°K . Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют $L_{\text{пл}} = 8,2$ ккал/моль при 22°C . Для теплоты возгонки Опытина и Флейшер [30] нашли из своих данных по давлению насыщенного пара величину $L_{\text{возг}} = 21,6$ ккал/моль при $120\text{--}233^\circ\text{C}$. Россини [29] рекомендует $L_{\text{возг}} = 25,2$ ккал/моль при 484°K . Кубашевский и Эванс [31] предлагают $L_{\text{возг}} = 21,28$ ккал/моль при 240°C . Для теплоты испарения Эйнскоф, Холт и Траузе [27] получили из своих данных по давлению насыщенного пара $L_{\text{исп}} = 13,1$ ккал/моль.

Теплота образования TaCl_5 . Шефер и Каленберг [33] и Шукарев [159] путем калориметрического растворения по реакции



определили теплоту образования TaCl_5 $\Delta H_{298}^0 = -205,0$ ккал [33] и $\Delta H_{298}^0 = -206,0$ ккал [159]. Данные других авторов [160—163], большей частью оценочные, колеблются в пределах $-\Delta H = 133\text{--}360$ ккал и менее надежны.

Пентабромид тантала TaBr_5 ($M = 580,53$)

TaBr_5 кристаллизуется в орторомбической системе (изоструктурен NbBr_5) с параметрами решетки $a_0 = 6,125 \text{ \AA}$, $b_0 = 12,92 \text{ \AA}$, $c_0 = 18,60 \text{ \AA}$ [154].

Плотность TaBr_5 . Плотность TaBr_5 , определенная пикнометрически, составляет $d = 4,99 \text{ г/см}^3$ [154]. Рентгенографическая плотность $d = 5,238 \text{ г/см}^3$ [154]. Температура плавления TaBr_5 $280,0^\circ\text{C}$ [26] и 267°C [164].

Давление насыщенного пара TaBr_5 . Нормальная температура кипения TaBr_5 $348,8^\circ\text{C}$ [26] и 345°C [164]. В табл. 239 представлены данные Александра и Фейербротера [26] и Виземана и Грегори [164] по давлению насыщенного пара TaBr_5 , полученные статическим методом.

Таблица 239

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА TaBr_5

$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	Литературный источник
211	4,1	[26]	244	43	[164]	299,3	267,6	[26]
213	10	[164]	246	47	[164]	302	321	[164]
213	9	[164]	256	80	[164]	304	330	[164]
215	11	[164]	256	78	[164]	305,5	311,0	[26]
217	11	[164]	256,2	62,5	[26]	310	343	[164]
218	11	[164]	257	83	[164]	311,6	354,7	[26]
223	15	[164]	261	105	[164]	320,0	421,2	[26]
224	17	[164]	266	122	[164]	322,4	443,5	[26]
225,5	12,9	[26]	269,1	112,9	[26]	324	500	[164]
226	18	[164]	270	135	[164]	324	466	[164]
226	16	[164]	270	145	[164]	328,7	507,8	[26]
231	24	[164]	274	163	[164]	329	546	[164]
232	24	[164]	282,0	176,8	[26]	333,4	560	[26]
234	26	[164]	285	213	[164]	338,7	624,4	[26]
235	27	[164]	290	215	[164]	342	708	[164]
238	35	[164]	292,2	228,3	[26]	343,4	683,9	[26]
240	35	[164]	295	277	[164]	348,8	756,9	[26]
240,3	28,5	[26]	297	256	[164]			

Опытные данные Виземана и Грегори [164] охватываются уравнениями:

для жидкого TaBr_5 в интервале $267\text{--}345^\circ\text{C}$:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,171 - \frac{3265}{T};$$

для твердого TaBr₅ в интервале 200—267°С

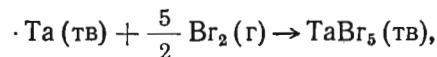
$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,571 - \frac{5650}{T}$$

Теплота плавления, испарения и возгонки TaBr₅. Для теплоты плавления Россини [29] и Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют $L_{пл} = 10,7$ ккал/моль [29] и 10,9 ккал/моль [31].

Теплота испарения TaBr₅ $L_{исп} = 14,9$ ккал/моль при 290—350°С [26] и при 267—345°С [164]. Россини [29] рекомендует при температуре кипения $L_{исп} = 14,6$ ккал/моль, Кубашевский и Эванс [31] — $L_{исп} = 14,9$ ккал/моль.

Теплота возгонки $L_{возг} = 25,8$ ккал/моль при 250—280°С [26] и при 200—267°С [164].

Теплота образования TaBr₅. Теплота образования TaBr₅ по реакции



определенная калориметрическим растворением пентабромида тантала $\Delta H_{298}^0 = -164,0$ ккал [159]. Брюер [162] предложил для теплоты образования TaBr₅ оценочное значение $\Delta H_{298}^0 = -128$ ккал/моль, которое является менее надежным.

Пятифтористый тантал TaF₅ ($M = 275,88$)

Данных по структуре TaF₅ не имеется.

Плотность TaF₅. Плотность твердого TaF₅ $d_{15} = 4,981$ г/см³ и $d_{19,5} = 4,44$ г/см³ [39].

Температура плавления TaF₅. Руфф и Шиллер [39] определили температуру плавления равной 96,8°С. По Фейербротеру и Файту [40] $t_{пл} = 95,1$ °С.

Давление насыщенного пара TaF₅. Нормальная температура кипения TaF₅ 229,2°С [39, 40]. В табл. 240 представлены данные по давлению насыщенного пара TaF₅, полученные статическим методом в работах [39, 40].

Опытные данные Фейербротера и Файта [40] (в интервале 80,0—228,8°С) охватываются уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,254 - \frac{2834}{T}$$

Отсюда теплота испарения пятифтористого тантала $L_{исп} = 13,0$ ккал/моль.

Таблица 240

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА TaF₅

$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	Литературный источник
84,5	2,7	[40]	175,9	165,0	[40]	204	485,8	[39]
89,8	3,6	[40]	182,1	191,4	[40]	206,4	410,4	[40]
99,7	7,8	[40]	183	368,2	[39]	208,5	417,3	[40]
109,1	14,6	[40]	183,3	214,4	[40]	212,2	491,0	[40]
120,9	20,7	[40]	187,3	237,7	[40]	212,5	540,8	[39]
136,5	38,0	[40]	192,1	282,7	[40]	223,4	642,0	[40]
147,5	61,3	[40]	196,4	307,3	[40]	227,5	720,7	[39]
152,3	67,2	[40]	198,5	477,3	[39]	228,2	733,7	[40]
160,7	99,5	[40]	199,1	337,7	[40]	228,8	741,9	[40]
162,2	105,3	[40]	200,9	334,6	[40]	228,9	753,7	[39]
172,5	143,4	[40]	203,9	393,1	[40]			

Пентайодид тантала TaJ₅ ($M = 815,5$)

TaJ₅ кристаллизуется в орторомбической системе с параметрами решетки $a_0 = 6,65$ Å; $b_0 = 13,95$ Å; $c = 20,10$ Å [154].

Плотность TaJ₅. Плотность TaJ₅ по данным [154] 5,80 г/см³.

Температура плавления TaJ₅. TaJ₅ плавится при 496°С [26].

Давление насыщенного пара TaJ₅. Александер и Фейербротер [26] статическим методом измерили давление насыщенного пара TaJ₅. Их опытные данные представлены в табл. 241. Нормальная температура кипения TaJ₅ 543°С.

Таблица 241

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА TaF₅

$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.
307,7	5,8	391,7	54,5	455,8	192,3	500,4	421,2
320,0	7,6	402,5	67,2	464,3	226,2	509,0	469,4
334,3	9,9	411,1	81,4	466,8	236,6	518,5	547,3
350,3	16,0	419,5	95,6	478,5	288,7	524,5	590,4
363,7	25,7	428,7	117,5	485,4	322,4	531,0	650,4
372,7	35,1	437,9	138,1	492,1	362,1	539,1	727,4
382,8	44,0	449,4	172,6	493,0	373,1		

Из своих данных по давлению насыщенного пара Александер и Фейербротер [26] получили для TaJ_5 теплоту испарения $L_{исп} = 18,1$ ккал/моль, теплоту возгонки $L_{возг} = 19,7$ ккал/моль и теплоту плавления $L_{пл} = 1,6$ ккал/моль.

Низшие галогениды тантала

Низшие галогениды тантала значительно менее изучены. Для $TaCl_3$ Рот и Беккер [96] дают оценочное значение теплоты образования $\Delta H_{298}^0 = -346$ ккал/моль.

§ 39. КАРБИДЫ ТАНТАЛА

В системе $Ta-C$ различные авторы находят карбиды Ta_2C [64, 165—167] и TaC [44, 45, 49, 47, 64, 166—169]. Ta_2C с весьма узкой областью гомогенности [166] и $TaC_{0,38-0,50}$ [165] кристаллизуется в гексагональной решетке с плотной упаковкой. Параметры решетки Ta_2C : $a = 3,091$ Å; $c = 4,93$ Å; $c/a = 1,595$ [64]. Согласно [167] Ta_2C может существовать в двух модификациях (подобно карбиду вольфрама W_2C). Параметр кристаллической решетки монокарбида тантала TaC (гранецентрированная, типа $NaCl$) $a_0 = 4,455$ Å [64]. Согласно [165] высший карбид тантала обладает областью гомогенности $TaC_{0,58-0,91}$.

Плотность TaC . Плотность карбида TaC составляет $13,96$ г/см³ [54], $14,05$ г/см³ [170], $14,48$ г/см³ [45]. Рентгенографическая плотность — $14,53$ г/см³ [64].

Температура плавления. Монокарбид TaC плавится при $4000-4100^\circ K$ [54]. По данным других авторов, температура плавления $3880 \pm 150^\circ C$ [46] и $3800^\circ C$ [166]. Карбид Ta_2C плавится с разложением при $3400^\circ C$ [166].

Теплоемкость TaC . Истинную теплоемкость карбида TaC при низких температурах измерил Келли [148]. Его данные приведены в табл. 242.

Таблица 242

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ TaC

$T, ^\circ K$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ K$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ K$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ K$	C_p кал/моль·град
54,6	2,275	84,9	3,924	164,6	6,141	244,7	7,912
58,1	2,505	94,5	4,271	174,2	6,377	253,1	8,109
62,1	2,759	104,3	4,583	184,5	6,614	265,3	8,280
66,5	3,032	114,7	4,876	194,3	6,843	275,1	8,424
71,7	3,298	124,8	5,149	204,5	7,078	284,6	8,559
75,6	3,525	134,8	5,415	214,6	7,292	293,9	8,741
80,2	3,735	144,8	5,661	224,5	7,514	294,5	8,764
80,6	3,752	154,5	5,900	234,5	7,713	298,16	(8,79)
84,4	3,903						

Кубашевский и Эванс [31] для температурной зависимости теплоемкости TaC рекомендуют уравнение

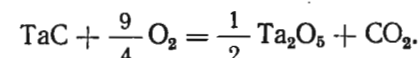
$$C_p = 7,28 + 1,65 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{для } 298-2000^\circ).$$

По этому уравнению

$t, ^\circ C$	25	500	1000	1500
$C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	7,77	8,56	9,38	10,21

Энтропия TaC . Из данных по низкотемпературной теплоемкости TaC Келли [148] рассчитал энтропию $S_{298}^0 = 10,11 \pm 0,08$ кал/моль·град.

Теплота образования карбидов тантала. Хэмфри [153] методом сжигания в калориметрической бомбе определил энтальпию реакции



$\Delta H_{298}^0 = -300,0$ ккал. Используя величины теплот образования пятиокси тантала $\Delta H_{298}^0 = -488,8$ ккал/моль [153] и двуокси углерода $\Delta H_{298}^0 = -94,05$ ккал/моль [29], Хэмфри рассчитал для теплоты образования TaC $\Delta H_{298}^0 = -38,5$ ккал/моль.

Таким же методом Смирнова и Ормонт [165] получили величины теплот образования карбидов нескольких составов (табл. 243). При расчете ими были использованы теплоты образования пятиокси тантала $\Delta H_{298}^0 = -480,0$ ккал/моль [165] и двуокси углерода $\Delta H_{298}^0 = -94,05$ ккал/моль [29].

Таблица 243

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ ТАНТАЛА

Валовый и фазовый состав	$-\Delta H_{298}^0, \text{ ккал}$	$-\Delta Z_{298}^0, \text{ ккал}$
(TaC)	(36,0)	(35,7)
$TaC_{0,90}$	31,7	31,5
$TaC_{0,80}$	25,5	25,4
$TaC_{0,70}$	21,5	21,4
$TaC_{0,60}$	18,7	18,6
$TaC_{0,50}$	17,0	16,8
$TaC_{0,40}$	15,5	15,3

Примечание. Карбиды TaC_x ($0,38 \leq x \leq 0,50$) лежат в области гексагональной β -фазы, карбиды TaC_x ($0,58 \leq x \leq 0,91$) — в области кубической γ -фазы.

Изобарный потенциал образования карбидов тантала. Используя величину стандартной энтропии для TaC, равную 10,1 э. е. [148], Хэмфри [153] рассчитал для изобарного потенциала образования TaC величину $\Delta Z_{298}^0 = -38,1$ ккал/моль.

В табл. 241 приведены рассчитанные Смирновой и Ормонтом [165] изобарные потенциалы образования карбидов нескольких составов. Величины стандартных энтропий для карбидов TaC_x были оценены ими с использованием стандартных энтропий тантала и графита.

§ 40. НИТРИДЫ ТАНТАЛА

В системе тантал — азот существуют по данным различных авторов нитриды TaN [47, 64, 168, 171—173] и Ta₂N [173—174]. TaN кристаллизуется в гексагональной системе с параметрами решетки $a = 3,05$ Å; $c = 4,95$ Å [164].

Плотность TaN. Плотность TaN равна 14,1 г/см³ [60].

Теплоемкость TaN. Кубашевский и Эванс [31] для температурной зависимости теплоемкости TaN (в интервале 298—800° K) рекомендуют уравнение

$$C_p = 7,73 + 7,80 \cdot 10^{-3} T. \quad (1)$$

В справочнике [175] (для температур 273—774° K) рекомендовано уравнение

$$C_p = 4,74 + 19,87 \cdot 10^{-3} T - 11,32 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (2)$$

Брицке и др. [94] (для 273—773° K) предлагают уравнение

$$C_p = 10,23 + 4,70 \cdot 10^{-3} T - 1,81 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (3)$$

По этим уравнениям были определены значения C_p (табл. 244).

Таблица 244
ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ,
ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ИЗ УРАВНЕНИЙ
(1), (2), (3)

Температура °C	C_p , кал/моль·град		
	(1)	(2)	(3)
25	10,05	9,65	9,70
500	13,76	14,33	13,56

Уравнения (1)—(3) составлены, по-видимому, на основе данных Сато [178] по средним теплоемкостям TaN:

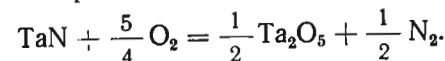
$$\bar{C}_p = 9,98 \text{ (для } 273 - 373^\circ \text{ K);}$$

$$\bar{C}_p = 11,0 \text{ (для } 273 - 573^\circ \text{ K);}$$

$$\bar{C}_p = 11,84 \text{ (для } 273 - 773^\circ \text{ K).}$$

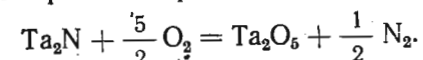
Давление диссоциации нитридов тантала. Слейд и Хигсон [176] измерили давление диссоциации нитрида тантала при двух температурах: $P_{N_2} = 5,92 \cdot 10^{-4}$ ат при 1443° C и $P_{N_2} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ ат при 1581° C.

Теплота образования нитридов тантала. Для реакции горения нитрида TaN



Нейман, Крегер и Кунц [177] сжиганием в калориметрической бомбе получили $\Delta H_{298}^0 = -191,4$ ккал; Ма и Геллерт [179] получили для этой реакции $\Delta H_{298}^0 = 184,4$ ккал. Из этих данных в работе [177] для теплоты образования TaN рассчитано $\Delta H_{298}^0 = -58,1$ ккал/моль и в работе [179] $\Delta H_{298}^0 = -60,0$ ккал/моль; Россини и др. [29] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -58,2$ ккал/моль.

Для реакции горения нитрида Ta₂N



Ма [180] сжиганием в калориметрической бомбе получила $\Delta H_{298}^0 = -424,1$ ккал и отсюда рассчитала для теплоты образования Ta₂N $\Delta H_{298}^0 = -64,7$ ккал/моль.

Изобарный потенциал образования TaN. Кубашевский и Эванс [31] рекомендуют для изобарного потенциала образования TaN оценочное уравнение:

$$\Delta Z_T^0 \text{ (кал/моль)} = -58900 - 6,9T \lg T + 39,85T.$$

Отсюда $\Delta Z_{298}^0 = -52,1$ ккал/моль.

§ 41. СИЛИЦИДЫ ТАНТАЛА

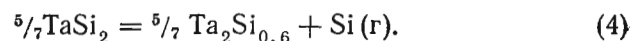
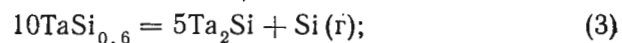
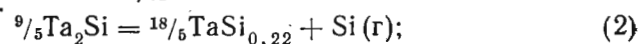
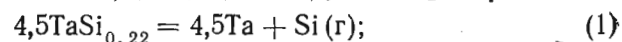
В системе тантал — кремний различные авторы находят силициды TaSi₂ [181—184]; Ta₅Si₃ (TaSi_{0,6}) [183—187]; Ta₂Si (TaSi_{0,4}) [183—184]; Ta—Si_{0,20-0,22} [183—184]. В работах [183—184] рассматриваются две разные модификации TaSi_{0,22}. Согласно [183—187] существуют три разные модификации TaSi_{0,6}. Силицидам TaSi₂ разные авторы [182—184] приписывают одну

и ту же гексагональную структуру с параметрами решетки $a = 4,773$, $c = 6,552$ Å [182].

Температура плавления TaSi_2 плавится при 2400°C [64]. Ниже приведены эвтектические температуры плавления в фазовых областях системы Ta — Si [183].

$\text{TaSi}_2 - \text{TaSi}_{0,6}$	1770
$\text{TaSi}_{0,6} - \text{TaSi}_{0,4}$	1610
$\text{TaSi}_{0,4} - \text{TaSi}_{0,2}$	1910
$\text{TaSi}_{0,2} - \text{Ta}$	2110

Давление диссоциации силицидов тантала. Майер и Серси [188] методом Кнудсена измерили давление диссоциации силицидов: $\text{TaSi}_{0,22}$, Ta_2Si , $\text{TaSi}_{0,60}$ и TaSi_2 по реакциям



В табл. 245 приведены опытные значения $P_{\text{Si}}(\text{ат})$ из работы [188] и рассчитанные из них величины ΔZ^0 реакций (1) — (4).

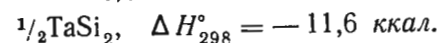
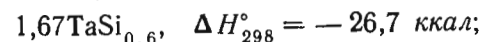
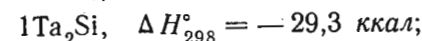
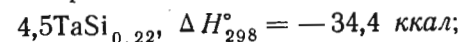
Теплота образования силицидов тантала. Из данных по давлению диссоциации силицидов тантала Майер и Серси [188] рассчитали изменение энтальпии реакций (1) — (4)

Таблица 245

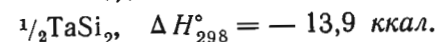
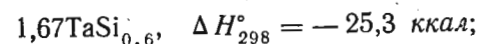
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ ТАНТАЛА

$T, ^\circ\text{K}$	$P(1), 10^7$	$\Delta Z^0(1), \text{ккал}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P(2), 10^7$	$\Delta Z^0(2), \text{ккал}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P(3), 10^7$	$\Delta Z^0(3), \text{ккал}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P(4), 10^7$	$\Delta Z^0(4), \text{ккал}$
2233	2,62	67,26	2216	7,57	62,07	2033	4,70	58,88	1903	1,21	61,55
2235	5,38	64,12	2241	11,2	61,02	2105	12,3	56,92	1912	1,80	50,25
2259	2,90	67,59	2262	17,5	59,58	2147	17,9	56,47	2004	4,73	48,82
2283	4,78	66,02	2300	27,5	58,54	2161	17,3	56,96	2011	5,08	48,69
2329	10,05	63,72	2316	42,8	56,90	2213	47,8	53,89	2013	4,55	49,20
2329	11,1	63,47	2324	37,1	57,75	2238	55,0	53,87	2037	8,19	47,42
2309	7,14	65,00	2346	50,9	56,82	2271	71,1	53,37	2050	8,92	47,38
2391	34,7	59,73	2373	52,1	57,38	2304	138	51,36	2054	9,29	47,28
2401	37,5	59,62	2387	92,1	55,00	2313	189	50,01	2118	23,1	44,92
2432	39,4	60,14	2419	112	54,81				2141	30,4	44,25
2441	46,1	59,61	2420	97,9	55,47				2164	68,4	41,25
2445	47,7	59,54									
2488	78,4	58,14									

для 298°K : $\Delta H_{(1)}^0 = 146,4$ ккал; $\Delta H_{(2)}^0 = 137,2$ ккал; $\Delta H_{(3)}^0 = 125,6$ ккал; $\Delta H_{(4)}^0 = 117,2$ ккал и отсюда стандартные теплоты образования из твердого Si:



Эти значения хорошо согласуются с величинами, полученными калориметрически Робинсом и Дженкинсом [189]:



§ 42. ГИДРИДЫ ТАНТАЛА

Поглощение водорода металлическим танталом при различных давлениях и температурах изучали различные авторы [5, 200, 201, 202, 203, 214]. Сивертс с сотрудниками [202, 203] установили, что поглощение водорода танталом уменьшается с ростом температур и подчиняется закону квадратного корня. В табл. 246 представлены полученные этими авторами [203] величины растворимости водорода в металлическом тантале для изобары при 760 мм рт. ст.

Таблица 246

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ТАНТАЛЕ

$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость $\text{мг}/100 \text{ г Ta}$	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость $\text{мг}/100 \text{ г Ta}$	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость $\text{мг}/100 \text{ г Ta}$
17	417	474	157	830	20,2
100	409	530	107	930	14,9
183	377	630	51,2	1030	11,4
263	327	730	33,4	1230	8,17
314	297	780	29,7	1330	6,66
417	212				

С этими данными хорошо согласуются более поздние данные Перминова [194] по растворимости водорода в тантале при $620-680^\circ\text{C}$.

Изотермы абсорбции водорода танталом при $164-402^\circ\text{C}$, изученные Кафстедом, Уоллесом и Гидоненом [204], свидетельствуют об образовании твердых растворов внедрения от 0 до 33,5% (атомн.) водорода, т. е. до $\text{TaH}_{0,503}$ и о справедливости закона квадратного корня для средних концентраций водорода от 2 до 33,5% (атомн.).

Согласно работе Сивертса и Готта [152], максимальное содержание водорода в гидриде тантала соответствует формуле $TaH_{0,78}$ (или 795 объемов H_2 на 1 объем Ta).

Гульбрандсоном и Андрию [205, 206] показано, что образование гидрида тантала начинается при $340^\circ C$. Абсорбция водорода танталом увеличивается до температуры $460^\circ C$, затем уменьшается и при температурах выше $539^\circ C$ снова возрастает; это связано с образованием гидридов различной степени термической устойчивости; низкотемпературный гидрид существует в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.) при температурах ниже $350^\circ C$, а высокотемпературный устойчив в высоком вакууме при $700-900^\circ C$. Разовый состав растворов водорода в тантале при различных температурах некоторыми авторами исследовался рентгенографически. Так, Хэгг [207] нашел, что при $600^\circ C$ в системе Ta—H существуют следующие фазы:

1) α -фаза, соответствующая твердому раствору внедрения водорода в объемноцентрированную кубическую решетку Ta (от 0 до 12% (атомн.) H до состава $TaH_{0,14}$);

2) β -фаза (Ta_2H) или 33% (атомн.) H, имеющая гексагональную плотно упакованную решетку из атомов Ta: (интервал гомогенности очень мал) $a = 3,094$ кХ; $c = 4,923$ кХ;

3) γ -фаза, отвечающая TaH [46—47% (атомн.) H] и имеющая гранецентрированную орторомбическую структуру с параметрами решетки: $a = 4,811$ кХ; $b = 4,781$ кХ; $c = 3,434$ кХ. Сталинский [208] также установил двухфазную область существования между фазами на основе Ta и орторомбической в интервале $TaH_{0,37} - TaH_{0,47}$ [27—32% (атомн.) H] при $300^\circ C$.

Растворимость водорода в тантале при $400-500^\circ C$ составляет 16,7% (атомн.) водорода [203], при $20^\circ C$ — 34% (атомн.) водорода, т. е. $TaH_{0,2}$ [209]. Брауэр и Герман [210], однако, определили растворимость водорода в тантале при $20^\circ C$ равной 17% (атомн.) водорода.

Вайте, Уоллес и Крейг [211] изучали растворимость водорода в тантале; при понижении температуры от $+50$ до $-145^\circ C$ она изменяется от ~ 40 до 0% (атомн.) H; из твердого раствора выделяется гидридная фаза примерного состава Ta_2H с тетрагональной решеткой $a = 3,38$ Å и $c = 3,41$ Å.

Крылов и Ананьина [212] путем взаимодействия $TaCl_5$ с реактивом Гриньяра в атмосфере H_2 и N_2 получили гидриды с более высоким содержанием водорода соответственно формулам TaH , TaH_2 и TaH_3 .

Гидрид TaH стабилен при комнатной температуре и нормальных атмосферных условиях, но начинает разлагаться при температурах выше $100^\circ C$. Температура вспышки TaH $300^\circ C$ [213]. Плотность $TaH_{0,76}$ $15,1$ г/см³ [152].

ЛИТЕРАТУРА

К ГЛАВЕ I

1. F. W. Aston. Nature, 1930, 126.
2. Landolt-Börnstein. Phys. Chem. Tabellen, 5 Auflage, 1924—1936.
3. T. Barth. Z. phys. Ch., 1926, 121.
4. K. Becker. Z. phys. Ch., 1928, 51.
5. W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1930, 193.
6. M. C. Neuburger. Z. anorg. Ch., 1934, 217, 154.
7. N. J. Petch. Nature (London), 1944, 154, 337.
8. H. P. Rooksby. Nature (London), 1944, 154, 337.
9. K. Moeller. Z. Kristallograph., 1937, A97, 170.
10. A. J. Hegeans and all. Z. anorg. Chem., 1955, 281, 64; 1957, 289, 288.
11. Г. Бокий. Введение в кристаллохимию, изд. МГУ, М., 1951.
12. Б. Ормонт. Структура неорганических веществ, Гостехтеоретиздат, 1950.
13. H. Wartenberg. Ber., 1907, 40.
14. P. Weis. Z. anorg. Chem., 1910, 65, 279.
15. C. G. Fink. Trans. Amer. Electrochem. Sci., 1910, 17.
16. H. Burger. Physica, 1922, 2.
17. H. Alterthum. Z. phys. Ch., 1924, 110.
18. W. Geiss, V. Liempt. Ann. Phys. 1925, (4), 77.
19. W. P. Davey. Phys. Rev. 1925, (2), 25.
20. Owen, Iball. Phil. Mag. 1932, (6), 13.
21. V. Sebesta. Hornicky Vestnik, 1939, 21, 111—112.
22. J. Demarquay. Compt. rend., 1945, 220, 81—83.
23. Landolt-Börnstein. Tabellen v. Auflage.
24. A. G. Worthing. Z. phys., 1924, 22.
25. G. P. Luckey. Phys. Rev., 1917, (2), 9.
26. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.
27. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical thermochemistry. Pergamon, London, 1956.
28. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
29. D. B. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements, Advances in Chemistry Series, 18, N. W., Washington, 1956.
30. G. Langmuir. Z. Phys., 1913, 14.
31. I. A. Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114.
32. C. Zwikker. Dissert. Amsterdam, 1925.
33. H. Jones, D. B., Langmuir, G. M. F. Mackay. Phys. Rev., 1927, 2, 30.
34. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1935, Bull. 383.
35. D. B. Langmuir. Phys. Rev. 1913, (2), 2.
36. P. Nordmeyer, A. Bernaelli. Verh. Deut. Phys. Ges., 1907, 5.
37. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, A, 89.
38. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm. Rec. Trav. Chim., 1932, 51.
39. E. Defaëqz, M. Guichard. Am. Chim., 1932, 51.
40. L. Weiss, A. Stimmelmayer. Z. anorg. Chem., 1910, 337.
41. Smith, Bilger. Phys. Rev. 1922, (2), 19.

42. L. Bockstahler. *Phys. Rev.* 1925, (2), 25.
43. Bronson, Chisholm, Dockerty. *Canad. J. Research*, 1933, 8.
44. M. Pirani. *Verh. Deut. Phys. Ges.*, 1912, 14.
45. W. Lange. *Z. phys. Ch.*, 1924, 110.
46. A. Magnus, Danz. *Ann. Phys.* 1926 (4), 81.
47. W. Geiss, S. A. M. Liempt. *Z. anorg. Chem.*, 1928, 171.
48. C. Zwicker. *Z. Phys.*, 1928, 52.
49. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm. *Proc. Kon. Acad. Wet. Amsterdam*, 1930, 33.
50. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1950, Bull., 477.
51. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, I. Jaffe. *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties (circular of the National Bureau of Standards 500, I, II, 1952).*
52. C. J. Smithells. *Tungsten*, Lond., 1952.
53. A. Maghus, H. Holzmänn. *Ann. Phys.*, 1929 (5), 3.
54. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1949, Bull. 476.
55. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1936, Bull. 393.
56. L. Winternitz. *Z. Phys.*, 1914, 15.
57. K. Becker. *Z. technische Phys.*, 1925, 6.
58. G. N. Lewis, G. E. Gibson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, 39.
59. W. Herz. *Z. anorg. Ch.*, 1928, 177.
60. I. W. Mellor. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, v. XI, 1931, 710.
61. W. Desorbo. *J. phys. Ch.*, 1958, 62, 965.
62. R. C. Tolmann. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42.
63. И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов. *ЖФХ*, 1957, 31, № 3, 682.
64. O. Glemser, H. Sauer. *Z. anorg. Ch.*, 1943, 252, 144.
65. *Gmelin's Handbuch der Anorg. Ch.*, 8 Aufl.
66. H. Stephenson. *Chem. News*, 1910, 102.
67. E. Fridrich, L. Sittig. *Z. anorg. Ch.*, 1925, 143.
68. H. Alterthum, F. Koreff. *Z. Electrochem.*, 1925, 31.
69. L. Wöhler, O. Balz. *Z. Electrochem.*, 1921, 27.
70. Г. А. Меерсон. *Журнал Русского Физико-химического общества. Часть химическая*, 1928, 60.
71. L. Brewer. *Chem. Rev.*, 1953, 52, 1, 1—76.
72. J. Venturini. *Métaux (Corros—inds)*, 1953, 28, № 331, 102.
73. G. E. Mac Wood, D. Altman. *Report R. L.—47.600 (UCRL₂)*. (Цит. по Дж. Кац и Е. Рабинович. *Химия урана*, ИЛ, 1954, стр. 217).
74. P. E. Blackburn, M. Hoch, H. L. Johnston. *J. Phys. Ch.*, 1958, 62, 769.
75. R. C. Griffiths. *J. Electrochem. Soc.*, 1958, 105, 398.
76. Я. И. Герасимов, И. А. Васильева, Е. П. Чусова, В. А. Гейдерих, М. А. Тимофеева. *ДАН*, 1960, 134, № 6, 1350.
77. K. Clusius, P. E. Zosine. *Z. Naturforsch.*, 1959, 14a, № 2, 99.
78. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1949, Bull. 476.
79. R. G. Griffiths. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, № 5, 418.
80. I. A. Liempt. *Z. anorg. allg. Ch.*, 1922, 120, 267.
81. Z. Shibata. *Technol. Rep. Tohoku Univ.*, 1929, 8, 129.
82. М. П. Морозова, Л. Л. Гецкина. *Вестник ЛГУ*, 1959, 22, 128.
83. A. D. Mah. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 81, № 7, 1582.
84. R. Ueda, T. Ischinokawa. *Phys. Rev.*, 1951, 82, 563.
85. Magneli, Andersson, Blomberg, Kihlberg. *Anal. Chem.*, 1952, 24, 1998.
86. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm. *Akad. Amsterd. Versl.*, 1927, 36.
87. О. Кубашевский, Э. Эванс. *Термохимия в металлургии*, ИЛ, 1954.
88. Smith, Exner. *Proc. Am. Phil. Soc.*, 1904, 43; *Chem. News*, 1904, 90, 37 и 49, 60.

89. F. M. Jaeger, H. Germs. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 119.
90. F. Born. *Z. Electrochem.*, 1925, 31.
91. A. S. Russel. *Z. Phys.*, 1912, 13.
92. S. Shozo. *Phys. Rev.*, 1953, 91, 1010.
93. K. Vуено, J. Amer. Chem. Soc., Japan, 1941, 62, 990.
94. И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов. *ЖФХ*, 1960, 29, № 8, 1811.
95. И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов. *ЖФХ*, 1957, 31, 682—691.
96. W. Mixter. *Amer. Journ. Sci.*, 1908, 26, 125.
97. W. Mixter. *Amer. Sci. Journ.*, 1910 (4), 29.
98. I. A. Liempt. *Z. anorg. Ch.*, 1923, 129, 263.
99. J. E. Moose, S. W. Parr. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2656.
100. M. de Kay-Thompson. *The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty-two Metals*, Published by the Electrochemical Society, N. Y., 1942.
101. G. Huff, E. Squitieri, P. Snyder. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3380—3381.
102. J. I. Guérassimov et I. A. Vassilieva. *J. Chim. Phys.*, 1959, 64, 636.
103. H. Seltz, F. J. Dunkerley, B. J. De Witt. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 600.
104. A. T. Abichandari, K. K. Jatkar. *J. Indian. Inst. Sci.*, 1938, 21A, 345.
105. M. Picon. *C. rend.*, 1929, 189.
106. N. Parravano, G. Malquori. *Atti. Linc.*, 1928 (6), 7, 109, 189.
107. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1937, Bull., 407.
108. E. J. Barber, G. H. Cady. *J. Phys. Ch.*, 1956, 60, 505—506.
109. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.*, 1936, Bull., 393.
110. W. Biltz, C. Fendius. *Z. anorg. Ch.*, 1928, 172.
111. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Н. В. Андреева. *ЖОХ*, 1958, 28, 1998—1999.
112. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков. *ЖНХ*, 1956, 1, № 3, 357.
113. H. Roscoe. *Chem. News*, 1872, 25, 62.
114. A. Voigt, W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1924, 133, 299.
115. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков. *Заводская лаборатория*, 1955, № 1, 114.
116. J. A. Ketelaar, G. W. Oosterhout, P. B. van Braun. *Res. trav. chim.*, 1943, 62, 597.
117. A. Michael, A. Murphy. *Am. Ch. J.*, 1910, 44.
118. A. Voigt, W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1924, 133.
119. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков. *Уч. зап. ЛГУ*, 1953, 12 (37), № 163.
120. A. Vernon. *Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59.
121. K. Becker. *Z. Electrochem.*, 1928, 34.
122. M. Andrews, S. Duschman. *J. Franklin Inst.*, 1921, 192.
123. B. Barnes. *J. Phys. Ch.*, 1929, 33.
124. C. Agte, H. Alterthum. *Z. techn. Phys.*, 1930, 11.
125. H. B. Greenwood. *Engineer*, 1949, 187, 349.
126. W. Sykes. *Trans. Amer. Soc. Steel Trete*, 1930, 18, 968.
127. E. Friedrich, L. Sittig. *Z. anorg. Ch.*, 1925, 143.
128. Г. В. Самсонов. *ЖФХ*, 1956, 30, 2057.
129. L. Wöhler, R. Grünter. *Z. Electrochem.*, 1923, 29, 276.
130. W. Reinders, A. W. Vervloet. *Rec. trav. chim.*, 1923, 42, 625.
131. Z. Wöhler, Z. Shibata, R. Kunst. *Z. Electrochem.*, 1932, 38, № 10, 808.
132. J. I. Guérassimov, I. A. Vassilieva. *J. Chim. Phys.*, 1959, 64, 636.

133. J. Chipman. Trans. Amer. Soc. Metals, 1934, 22, 385.
134. Краткий справочник физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Госхимиздат, 1955.
135. М. И. Темкин, Л. А. Шварцман. Успехи химии, 1948, 17, 2, 259.
136. Э. В. Брицке и др. Термохимические константы неорганических веществ, Изд АН СССР, 1949.
137. R. Schenk, F. R. Kurzen, H. Wesselkock. Z. anorg. Chem., 1931, 203, 159.
138. O. Ruff, E. Ascher. Z. anorg. Chem., 1931, 196, 413.
139. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1946, Bull., 476.
140. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1948, Bull., 434.
141. Nakaon. Доклады, сделанные в обществе металлургов Японии в 1948 году. J. Electrochem. Soc. Japan, 1950, 18, 250.
142. C. I. Smithells. Tungsten, Lond., 1936.
143. I. A. Liempt. Compt. rend., 1920, 170, 1056.
144. R. Schenk, Th. Dingman. Z. anorg. Ch., 1927, 166, 113.
145. K. Funaki, K. Acada. J. Electrochem. Soc. Japan., 1950, 18, 250.
146. G. Chaudron. Compt. rend., 1920, 170, 1056.
147. A. Magneli. Arkiv Kemi, 1950, 1, 513.

К ГЛАВЕ II

1. Landolt-Bernstein. 1952, Auflage 6, 1—5.
2. E. R. Jette, F. Foote. J. Chem. Phys., 1935, 3, 605.
3. Owen, Iball. Phil. Mag. J. Sci, 1932 (6), 13.
4. A. E. Van Arkel. Z. Kristallogr., 1928, 67, 235.
5. T. Hägg. Z. phys. Chem., 1930, 137, 339.
6. A. Scott. J. phys. Ch., 1926, 30.
7. S. Simon, W. Zeidler. Z. phys. Ch., 1926, 123.
8. C. Fink. Chem. News, 1911, 104.
9. D. Müller. J. Amer. Chem. Soc., 1915, 37.
10. A. Hull. Phys. Rev., 1921 (2), 17.
11. W. P. Davey. Phys. Rev., 1925, (2), 25.
12. M. Neuberger. Z. Krist., 1931, 80.
13. J. Demarquay. Compt. Rend., 1945, 220, 81—88.
14. J. W. Edwards, R. Speiser, H. L. Johnston. J. Applied. Phys., 1951, 22, 424—428.
15. M. Pirani, M. Alterthum. Z. Electrochem., 1923, 29.
16. A. Worthing. Phys. Rev., 1825 (2), 25.
17. Я. И. Ольшанский. ДАН СССР, 1948, 59, 1105.
18. Landolt-Bornstein. Physikalisch—chemische Tabellen, Verl. Julius Springer, Berlin, 1927, 1st. Suppl., p. 184.
19. А. Н. Вольский. Основы теории металлургических плавов, Металлургиздат, 1943.
20. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
21. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, I. Jaffe. Selected Values of chemical Thermodynamic Properties (Circular 500 of the National Bureau of Standards), 1—11, 1952.
22. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical thermochemistry, Pergamon, London, 1956.
23. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements, Advances in Chemistry Series, 18, N. W., Washington, 1956.
24. D. B. Langmuir, G. M. F. Mackay. Phys. Rev., 1914 (2), 4.
25. I. A. Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114.

26. H. A. Jones, D. B. Langmuir, G. M. F. Mackay. Phys. Rev., 1927, 30, 201.
27. K. K. Kelley, U. S. Bur. Min. 1935, Bull. 383.
28. A. E. Van Arkel. Reine Metalle, Berlin, Springer—Verlag, 1939.
29. C. Zwikker. Physica, 1927, 7.
30. J. W. Edwards, H. L. Johnston, P. E. Blackburn, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1539—40.
31. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, A, 89.
32. T. Richards, F. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70.
33. E. Defacqz, M. Guichard. Ann. Chim. Phys., 1901 (7), 24.
34. N. Stücker. Ber. Wien. Akad., 1915, 114, 11a.
35. T. Stern. Phys. Rev., 1928 (2), 32.
36. F. Wust, A. Meuthen, R. Durrer. Forschungsarb. Geb. Ingenieurwesen, 1918, № 204.
37. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1950, Bull. 477.
38. Cooper, Langstrath. Phys. Rev., 1929 (2), 33.
39. H. L. Bronson, H. M. Chisholm, S. M. Dockerty. Canad. Jour. Research, 1933, 8.
40. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1949, Bull. 476.
41. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1935, Bull. 350.
42. H. Ulich. Chemische Thermodynamic, 1930, 230.
43. A. I. Hegedüs, K. Sasvary, J. Neugebauer. Z. anorg. Chem., 1957, 293, № 1—2, 56.
44. L. Brever. Chem. Rev., 1953, 52, 6.
45. A. Magneli. Arkiv Kemi, 1947, 24A, № 1, 2.
46. W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1930, 193.
47. Stevanovics. Z. Kryst., 1903, 37.
48. P. E. Blackburn, M. Hoch, H. L. Johnston. J. Phys. Chem., 1958, 62, 769.
49. E. G. King. J. Amer. Ch. Soc., 1958, 80, 1799.
50. K. Tonosaki. Bull. Inst. Phys. chem., Research (Takyo), 1940, 19, 126.
51. B. A. Stasiewicz, J. R. Tucker, P. E. Snyder. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2987.
52. W. Mixter. Amer. Sci. J. 1910 (4), 29.
53. A. D. Mah. J. Phys. Chem., 1957, 61, 1572.
54. A. E. van Arkel. Nature, London, 1931, A80, 504.
55. O. Hülsmann, W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1934, 219.
56. E. Wedekind, C. Horst. Ber., 1915, 48.
57. E. Groschuff. Z. anorg. Ch., 1908, 58.
58. F. Jaeger, H. Germs. Z. anorg. Ch., 1921, 119, 145.
59. J. Feiser. Metall und Erz., 1931, 28, 297.
60. L. A. Cosgrove, P. A. Snyder. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 1227.
61. K. Ueno. J. Chem. Soc. Japan, 1941, 62, 990.
62. А. Н. Зеликман, Н. Н. Горовиц, Т. Е. Просенкова. ЖНХ, 1956, I, № 4, 332.
63. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1949, Bull. 476.
64. H. Seltz, F. J. Dunkerley, De—Witt. J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 600.
65. D. F. Smith, D. Brown, A. S. Dworkin, D. J. Tasmor, Van E. R. Artsdalen. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 1553.
66. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. Van Artsdalen. J. Chem. Phys., 1953, 21, 954; 1954, 22, 837.
67. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. Van Arstdalen, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1305.
68. R. L. Orr. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 528, 1229, 2808.
69. F. Hoermann. Z. anorg. Chem., 1929, 177, 145.
70. E. Groschuff. Z. anorg. Chem., 1913, 58, 113.

71. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1936, Bull., 393.
72. M. Delepine. Bl. Soc. Chim., 1903 (3), 29.
73. W. Mixter. Amer. Sci. Journ. 1910 (4), 29.
74. J. E. Moose, S. W. Parr, J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46.
75. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Z. anorg. Ch., 1934, 218.
76. A. E. van Arkel. Z. Kristallogr., 1925, 61, 92.
77. Bell and Herfert. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 3351.
78. Magnelli. Nature, 1960, 185, № 4710, 376.
79. А. Н. Зеликман, Ю. Д. Чистяков, Г. В. Иденбаум и О. Е. Крейн. Кристаллография, 1961, 6, № 3, 389.
80. M. Guichard. Ann. Chim. Phys., 1901 (7), 23.
81. O. Hassel. Z. Kryst., 1925, 61.
82. M. Guichard. C. R., 1900, 130, 137.
83. M. Picon, C. R., 1929, 189, 96.
84. K. Montoro. Atti. Acad. Lincei, 1929 (6), 9, 331.
85. J. Joly. Phil. Mag., 1914 (6), 27.
86. M. Guichard. Bull. Soc. chim., 1932 (4), 51, 569.
87. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн. ЖФХ, 1955, 29, № 11, 2081.
88. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, ЖНХ, 1956, 1, вып. 10, 2239.
89. C. T. Andersen. J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 486.
90. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1948, Bull. 434.
91. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1934, Bull. 371.
92. V. Regnault. Poggendorff's Ann., 1841, 53, 60, 243.
93. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1937, Bull. 406.
94. N. Parravano, G. Malquori. Atti. Linc. 1928 (6), 7, 19, 109.
95. И. А. Маколкин. ЖФХ, 1940, 13, 363.
96. И. А. Маколкин. ЖФХ, 1940, 14, 110.
97. F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes. J. Iron Steel Inst. London, 1952, 171, 165.
98. C. L. McCabe. J. Metals, 1955, 7, 61.
99. O. Ruff, E. Ascher. Z. anorg. Ch., 1931, 196, 413.
100. M. Kawakami. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1927, 16, 915; Z. anorg. Chem., 1927, 167, 345.
101. W. Biltz, C. Fendius. Z. anorg. Chem., 1928, 172.
102. W. J. Childs, J. E. Cline, W. M. Kisner, J. Wulff. Trans. Amer. Soc. Metals, 1951, 43, 105.
103. L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Loigren. Chem. Rev., 1953, 52, 1.
104. Gmelin's Handbuch d. Anorg. Ch., 8 Aufl., 53, 1953.
105. H. Lester, O. Gregg. The alloys of iron a. molybdän, 1932.
106. E. Weibke. Raumchemie d. festen Stoff, 1934, 105.
107. E. Friedrich, L. Sittig. Z. anorg. Ch., 1925, 143—145.
108. C. Agte, M. Alterthum. Z. technol. Phys., 1930, 11.
109. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1937, Bull., 407.
110. F. D. Richardson. J. Iron Steel Inst., 1953, 175, 53.
111. H. Moissan, M. Hoffmann. Ber., 1904, 37.
112. H. B. Greenwood Engineer, 1949, 187, 349.
113. S. Sato. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 1938, 34, 362.
114. G. Chaudron. Ann. Chim. Phys., 1921 (9), 16.
115. K. Tonosaki. Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 1940, 19, 126.
116. R. Schenk, Fr. Kurzen, H. Wesselkock. Z. anorg. Chem., 1931, 203, 159.
117. H. Spencer, I. Justice, J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, № 11.
118. O. Glemster, G. Lust. Z. anorg. Chem., 1951, 263, 1.

К ГЛАВЕ III

1. F. W. Aston. Proc. Roy. Soc., 1935, A149, 396.
2. H. T. Clark. Trans. Amer. Inst. min. (metall) Engrs, 1949, 185, 588.
3. R. L. P. Berry, G. V. Raynor. Research, Lond., 1953, 6, 21.
4. W. Rostoker. Trans. Amer. Inst. min. (metall) Engrs, 1952, 194, 981.
5. W. L. Finlay, J. A. Snyder. Trans. Amer. Inst. min. (metall) Engrs, 1958, 188, 1368.
6. F. B. Litton, B. W. Gonser. Metal Progr., 1949, 55, 346.
7. J. D. Fast. Zs. anorg. Chem., 1939, 241, 42.
8. E. S. Greiner, W. C. Ellis. Trans. Amer. Inst. min. (metall) Engrs, 1949, 180, 657.
9. W. G. Burgers, F. M. Jacobs. Z. Kristallogr., 1936, A94, 294.
10. G. Hägg. Zs. phys. Chem., 1930, B11, 433.
11. D. S. Eppelsheimer, R. R. Penman. Nature, Lond., 1950, 166, 960.
12. B. W. Levinger. Trans. Amer. Inst. min. (metall) Engrs, 1953, 197, 195.
13. H. K. Adenstedt, J. R. Pequignot, J. M. Raymer. Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, 44, 990.
14. M. Hunter. J. Amer. Chem. Soc., 1910, 32.
15. R. A. Patterson. Phys. Rev., 1925, 26.
16. G. Hevesey. J. Ch. Soc., 1931, 166.
17. Г. П. Лучинский. Химия титана, Госхимиздат, 1941.
18. J. M. Blocher, I. E. Campbell. J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, № 12, 4040.
19. Weiss, Kaiser. Z. anorg. Chem., 1910, 65.
20. W. Biltz, Maisel. Z. anorg. Chem., 1931, 198.
21. P. Hidnert. J. Rec. National. Bur. of Standarts, 1943, 30, 2, 101.
22. H. D. Erling. Ann. Phys., Lpz., 1942, 41, 467.
23. А. Д. Маквиллэн, М. К. Маквиллэн. Титан, Металлургия, 1958.
24. W. Kroll. Metallwirt., 1939, 18, 77.
25. J. D. Fast. Res. trav. chim., 1939, 58, 973.
26. J. H. De-Boer, W. G. Burgers, J. D. Fast. Proc. Aca. Sci. Amst., 1936, 39, 515.
27. A. D. McQuillan. Proc. Roy. Soc., 1950, A204, 309.
28. A. D. McQuillan. J. Inst. Met., 1950—1951, 78, 249.
29. H. W. Worner. Austral. J. Sci. Res., 1951, 4, 62.
30. P. Duwez. Trans. Amer. Inst. min. (metall), Engrs, 1951, 191, 765.
31. J. W. Edwards, H. L. Johnston, W. E. Dittmars. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 10, 2467.
32. F. D. Rossini and all. Selected values of chemical thermodynamic properties (Circular of the National Bureau of Standards 500), Washington, 1952.
33. D. K. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements, 1956.
34. O. Ruff. Ber., 1910, 43.
35. Burgess, Waltenberg. Bull. Bur. Standart, 1913, 10.
36. W. Guertler, M. Pirani. Z. f. Metallkunde, 1919, 11.
37. W. Kroll, A. Schlechten. Metal Industry, 1946, 69, 16, 319.
38. R. Din and all. Metals Technology, 1946, 13, 2.
39. W. Wagang, E. G. Chemical and Engineering news, 1948, 26, 6, 377.
40. E. S. Greiner, W. C. Ellis. Metals Technology, 1948, 15, 6.
41. B. Gonser. J. of Metals, Technology Practic, 1949, 1, 1, 6.
42. R. Stuart. Canadian Mining Journal, 1949, 70, 8, 59.
43. M. Hunsen, E. L. Kamen, H. D. Kessler, D. J. McPherson. J. Metals, 1951, 3, 881.

44. H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay, R. I. Jaffee. Trans. Amer. Inst. min. (metall), Engrs, 1951, 191, 1150.
45. D. J. Maykuth, H. R. Ogden and R. I. Jaffee, *ibid.*, 1953, 197, 225.
46. T. H. Schofield, A. E. Bacon. J. Inst. Met., 1953, 82, 167.
47. R. A. Oriani, T. S. Jones. Rev. Sci. Instrum., 1954, 25, 248.
48. T. H. Schofield. Proc. phys. Soc. Lond., 1954, 1367, 845.
49. D. K. Deardorff, J. Hayes. Metals, 8, AIME Trans., 1956, 206, 509.
50. J. Van-Laar. Proc. Akad. Amst., 1916, 18.
51. W. Mott. Trans. Am. Electrochem. Soc., 1918, 34, 255.
52. J. M. Blocher, I. E. Campbell. J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2100; 1949, 71, 4040.
53. L. G. Carpenter, W. N. Mair. Proc. Phys. Soc., 1951, B64, I, 57.
54. R. C. Vickery. Metallurgia, 1946, 42, 199, 4.
55. A. E. Van-Arkel. Reine Metalle, Berlin: Julius Springer, 1939, 187.
56. K. K. Kelley. Industr. Engng Chem. (Industr.), 1951, 36, 865.
57. C. W. Kothén, H. Z. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 13, 3101.
58. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, R. Fontayne. Rec. Trav. Chim., Phys.—Bas, 1936, 55, 615.
59. Nordmeyer. Bernoulli, Ber. deut. phys. Ges., 1907, 9.
60. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, A89.
61. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1935, Bull., 371.
62. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1949, Bull., 476.
63. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, R. Fontayne. Kon. Akad. Wetensch., 1926, 39.
64. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, R. Fontayne. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1936, 39, 442, 453.
65. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
66. L. G. Carpenter, F. R. Reavell. Nature, 1949, 163, 527.
67. W. Latimer. J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43.
68. G. N. Lewis, G. E. Gibson. J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39, 2554.
69. G. N. Lewis, G. E. Kibson, W. Latimer. J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44.
70. E. Eastman. J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45.
71. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1950, Bull., 477.
72. R. F. Bacher, S. Goudsmit, Mc-Graw-Hill Book Co., New-York, 1932, 562.
73. P. Ehrlich, Z. Electrochem., 1939, 45, 363.
74. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1, 22.
75. L. Laves. Taschenbuch f. Physiker u. Chemiker, Berlin, 1943,
76. Bräkken. Z. Krist., 1928, 67.
77. W. Dawidl, O. Schröter. Z. anorg. Ch., 1937, 233.
78. B. F. Naylor. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1077.
79. О. Кубашевский, Б. Голкинс. Окисление металлов и сплавов, ИЛ, Москва, 1955.
80. M. Pirani, M. Alterthum. Z. Elektrochem., 1923, 29.
81. E. S. Bupms, H. D. Kessler, M. Hunsen. Private Communication, Armour Research Foundation. Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois, 1952.
82. W. O. Grove, M. Hoch, H. L. Johnston. J. Phys. Chem., 1955, 59, 127.
83. P. W. Gilles, Q. de L. Wheatley. Private Communication, University of Kansas. Lawrence, Kansas, 1952.
84. J. Berkowitz, W. A. Chupka and M. G. Inghram. J. Phys. Chem. 1957, 61, 1569.
85. C. H. Shomate. J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 310.

86. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Diatomic Molecules, Prentice-Hill, Inc. New York, 1939, 592.
87. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, 3d Suppl., v. 3, Julius Springer, Berlin, 1936, 2345.
88. G. L. Humphrey. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1587.
89. O. J. Kubaschewski. Iron and Steel Inst., 1949, 163, 150.
90. A. Chrétien, R. Wyss. Compt. rend., 1947, 224, 1642.
91. M. Foex, J. Lieriers. Compt. rend., 1948, 226, 901.
92. N. Nasu. Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 1936, 25, 510.
93. Г. В. Самсонов. ЖПХ, 1955, 28, 1018.
94. А. А. Русаков, Г. С. Жданов, ДАН, 1951, 17, 411. Chem. Abstracts, 1951, 45, 6452.
95. Legrand, Delville. J. C. R. Acad. Sci., Paris, 1953, 236, 944.
96. R. W. G. Wyckoff. Cristal Structures, New York, London, 1948.
97. H. Geisow. Beiträge zur Kenntnis der Seltenen anorg. Sauren, München, 1902.
98. H. Rheinboldt, Wisfeld. Ber., 1934, 67.
99. J. Lietz. Hamburger Beitr. angew. Mineral u. Kristallophys., 1956, 1, 229.
100. Stevanovic. Z. Kryst., 1903, 37.
101. W. Gollas. Proc. Roy. Soc., 1908, 80.
102. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, 1952.
103. P. Hautefeuille. Z. anorg. Chem., 1931, 485.
104. E. Junker. Z. anorg. Chem., 1936, 228.
105. O. Ruff, Siefertfeld, Suda. Z. anorg. Chem., 1913, 82.
106. A. Fletche. Sc. proc. Roy. Soc. 1913 (2), 13.
107. E. Friedrich, L. Sittig. Z. anorg. Chem., 1925, 208.
108. E. N. Bunting. Nat. Bureau of Standards Jour. Res., 1933, 11, 713.
109. H. Van-Bartenberg, H. J. Reusch, E. Saran. Z. anorg. Chem., 1937, 230, 267.
110. F. Born. Z. Elektrochem., 1925, 31.
111. H. J. McDonald, H. Seltz. Jour. Chem. Soc., 1939, 61, 2405.
112. C. H. Shomate. J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 218.
113. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1937, Bull., 407.
114. W. Mixter. Ann. Phys., 1908, 4, 9.
115. W. Mixter. Am. J. Science, 1909, 4, 27.
116. A. Berkenheim. Z. phys. Chem., 1928, 136.
117. W. Roth, G. Becker. Z. phys. Ch. Bodent., Festband, 1931, 55.
118. A. Siewerts, A. Gött. Z. phys. Chem., 1931, 199.
119. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Z. anorg. Chem., 1934, 218.
120. Я. М. Липкес. Титан и его применение в технике, Металлургиздат, 1945.
- 120a. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. Thermochemistry of the chemical substances, New York, 1936.
121. M. Picon. C. rend., 1933, 197, 23, 1415.
122. W. Biltz, P. Erlich, K. Meisel. Z. anorg. Chem., 1937, 234.
123. M. Picon. Bull. Soc. Chim. Trans., 1934, 5, 1.
124. Y. Jeannin, J. Benard. C. rend., 1958, 246, 614.
125. F. Laves. Taschenbuch f. Physiker u. Chemiker (ed. by J. d'Ans and E. Lax), Berlin, 1943.
126. J. Oftedal. Z. phys. Chem., 1928, 134.
127. S. S. Todd, I. P. Coughlin. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2, 525.
128. S. S. Todd. Unpublished measurements of Pacific Experiments Station, Bureau of Mines (из: Kelley K. K., U. S. Bur. Min. Bull. 477, 1950).
129. P. Ehrlich, G. Pietzka. Z. anorg. u. allgem. Chem., 1954, 275, 121.
130. O. Ruff, W. Plato. Ber., 1904, 37.

131. E. H. Hall, J. M. Blocher, I. E. Campbell. *J. Electrochem. Soc.*, 1958, 105, 275.
132. K. Funaki, K. Uchumura. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1956, 59, 14.
133. G. B. Skinner, R. A. Ruehrwein. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 2, 113.
134. D. G. Clifton, G. E. Madwood. *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 309.
135. M. Farber, A. J. Darnell. *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 526.
136. W. F. Krive, S. P. Vango, D. M. Mason. *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 519.
137. D. Altman, M. Farber, D. M. Mason. *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 519.
138. H. Hartmann, G. Rinck. *Z. physik. Chem.*, (Frankfurt), 1957, 11, 213.
139. M. Farber, A. J. Darnell. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 156.
140. H. Schafer, G. Breil, G. Pfeffer. *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1954, 276, 325.
141. A. Stiefelhagen. Dispersion flüssiger Trichloride and Tetrachloride f. ultraviolette Strahlen, 1905.
142. F. B. Garner, S. Sudgen. *J. Chem. Soc.*, 1929, 132.
143. J. Hildebrand, J. Carter. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54.
144. F. Emich. *Monatschr.*, 1904, 25.
145. W. Latimer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 90.
146. W. Biltz, E. Meinecke. *Z. anorg. Chem.*, 1923, 131, 1.
147. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1936, Bull., 393.
148. L. Stähler. *Ber.*, 1904, 37.
149. H. Ellis. *Chem. News*, 1907, 95.
150. Vigouroux, Arrivant. *Bull. Soc. Chim.*, 1907, (4), 1.
151. M. Hunter. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, 32.
152. P. Bond, A. Beach. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, 48.
153. H. Schafer, F. Zeppernik. *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1953, 272, 247.
154. K. Arai. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 1924, 8, 714.
155. K. Arai. *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 1st Ser., 1933, 22, 182.
156. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min.* 1935, Bull., 383.
157. Д. К. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
158. R. C. Herman. *Jour. Chem. Phys.*, 1938, 6, 406.
159. H. M. Spencer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1859.
160. P. P. Narbut. *Z. Electrochem.*, 1918, 24.
161. N. Nasu. *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 1933, 22, 972.
162. N. Nasu. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1934, 9, 193.
163. P. A. Bond, W. R. Stephans. *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2910.
164. D. M. Jost, C. H. Blair. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2610.
165. L. O. Brockway. *Rev. Modern. Phys.*, 1936, 8, 231.
166. S. Paramasivan. *Indian J. Phys.*, 1931, 6, 413.
167. A. Münster, G. Rinck, W. Ruppert. *Z. physik. Chem.*, (N. F.) (Frankfurt), 1956, 9, 228.
168. M. Farber, A. J. Darnell. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1460.
169. Roth, Bekker. *Z. phys.*, Abt. A, 1929, 145.
170. P. Gross, G. Hayman, D. L. Levi. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 626.
171. F. R. Bichowsky, F. D. Rossine. *C. A.* 6279, 30.
172. R. F. Rolsten, H. H. Sisler. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 5891.
173. P. A. Bond, E. B. Crone. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 202.
174. E. H. Hall, J. M. J. Blocher, I. E. Campbell. *J. Electrochem. Soc.*, 1958, 105, 271.

175. H. Kato, M. Abe (Tokyo Inst. Technol.) *Nippon Kagaku Zasshi*, 1955, 76, 1182.
176. S. Ceki. *J. Chem. Soc. Japan*, 1941, 62, 789.
177. P. Süe. *J. Chem. Phys.*, 1945, 42, 45.
178. H. L. Schäfer, H. H. Schidtk. *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 1957, 11, 297.
179. J. M. Blocher, I. E. Campbell. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2100; 1949, 71, 4040.
180. F. Laves. *Taschenbuch f. Physiker u. Chemiker* (ed. by J. d'Ans und E. Lax), Berlin, 1943.
181. A. Van Arkel. *Physica*, 1924, 4, 286.
182. R. Becker, F. Ebert. *Z. Phys.*, 1925, 31, 268.
183. L. Brantley. *Z. Krystallographie*, 1931, 77, 505.
184. A. Schwarz, O. Summa. *Z. Elektrochem.*, 1932, 38, 743.
185. W. Burgers, J. Basart. *Z. anorg. Chem.*, 1934, 216, 209.
186. W. Dawihl, W. Rix. *Z. anorg. Chem.*, 1940, 244, 191.
187. Г. А. Меерсон, Г. Л. Зверев, Б. Е. Осиновская. *ЖПХ*, 1940, 13, 66.
188. P. Erlich. *Z. anorg. Chem.*, 1949, 259, 1.
189. E. Junker. *Z. anorg. Chem.*, 1936, 228.
190. C. Agte, M. Moers. *Z. anorg. Chem.*, 1931, 198.
191. B. Naylor. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68, 370.
192. F. Weibke, O. Kubaschewski. *Thermochemie der Legierungen*, Berlin, 1943.
193. Титан. Сборник переводов, № 3, Металлургиздат, 1954, 30.
194. F. Pollard, P. Woodward. *Trans. Faraday Soc.*, 1950, 46, 190.
195. Ruff, Eisner. *Ber.*, 1908, 46.
196. Herzer. *Beitrage. Z. Kenntniss d. Nitride*, Hannover, 1927.
197. P. Erlich. *Z. anorg. Chem.*, 1949, 259, 1.
198. C. Agte, M. Moers. *Z. anorg. Chem.*, 1931, 198.
199. S. Sato. *Sci. Papers Inst. phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 1938, 34, 888.
200. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. *Z. anorg. Chem.*, 1934, 218.
201. G. L. Humphrey. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 2261.
202. M. Hoch, D. P. Dingley, H. L. Johnston. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 304.
203. F. Weibke, O. Kubaschewski. *Thermochemie der Legierungen*, Berlin, 1943.
204. A. D. Mah, N. L. Gellert. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 3261.
205. N. Nasu. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1936, 25, 510.
206. Е. Белякова, А. Комар, В. Михайлов. *Металлург*, 1939, 14, № 4—6, 23.
207. Weiss, Kaiser. *Z. anorg. Chem.*, 1910, 65.
208. G. Hägg. *Z. phys. Ch. Abt.*, 1931, A11.
209. L. Brantley, A. Beckman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52.
210. Г. А. Меерсон, Я. М. Липкес. *ЖПХ*, 1939, 12, 1759.
211. Г. В. Самсонов. *ЖПХ*, 1955, 28, 1018.
212. Г. А. Меерсон, О. Е. Крейн. *ЖПХ*, 1952, 25, 134.
213. Титан. Сборник переводов, № 3, Металлургиздат, 1954.
214. E. Junker. *Z. anorg. Chem.*, 1936, 228.
215. W. Kangro, R. Jahn. *Z. anorg. Chem.*, 1935, 210.
216. Памфилов, Худяков, Штандель. *ЖОХ*, 1935, 5, 605.
217. И. Н. Годнев, А. В. Памфилов. *ЖОХ*, 1937, 7, 1264.
218. А. В. Памфилов, Е. Г. Штандель. *ЖОХ*, 1937, 7, 258.
219. А. В. Памфилов, М. Г. Шихер. *ЖОХ*, 1937, 7, 2760.

К ГЛАВЕ IV

1. А. Комар. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1957, 32, № 1.
2. W. G. Burgers, F. M. Jacobs. Z. Kristallogr., 1936, 94A, 299.
3. C. Zwiker. Physica, 1926, 6, 361.
4. K. Vogel, W. Tonn. Z. anorg. Ch., 1931, 202, 292.
5. A. E. van Arkel. Z. phys. Ch., 1927, 130, 100.
6. В. Софьина, З. Азарх, Н. Орлова. Кристаллография, 1958, т. 3, № 5, 539.
7. H. K. Adenstadt. Trans. ASM, 1952, 44, 949.
8. F. W. Boulger. U. S. AES Rep. N AEC-2726, 1949.
9. R. M. Treco. J. Metals, 1953, 5, 344.
10. W. G. Burgers. Nature. Z. anorg. Chem., 1932, 129, 281; Z. anorg. Chem., 1932, 205, 81.
11. W. J. Kroll. Metallwirt., 1939, 18, 77.
12. K. K. Mc Geary, B. Lustman. Trans. AIME, 1951, 191, 994.
13. R. B. Russel. U. S. AEC Rep. N MIT-1073, 1951.
14. H. D. Ereling. Ann. Phys., 1939, 34, 136.
15. D. K. Deardorff, E. T. Haynes. Metals, 8, AIME, Trans. 1956, 206, 509.
16. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
17. L. L. Quill. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, N. Y., 1950.
18. G. B. Skinner, J. N. Edwards, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 174.
19. C. F. Squire, A. R. Kaufmann. J. chem. phys., 1941, 9, 673.
20. S. S. Todd. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2914.
21. K. K. Kolsky, P. W. Gilles. J. chem. phys., 1956, 24, 828—9.
22. K. K. Killey. U. S. Bur. Min. 1949, Bull., 476, 205.
23. W. Rutkowski. Praca Inst. Ministerstwa Hutni, 1954, 6, 176.
24. E. L. King, J. P. Coughlin. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2262.
25. D. Burk, I. Estermann, S. Friedlery. Physik. Chem., 1958, 1, 16, 3, 183.
26. R. I. Jaffe, I. Campbell. U. S. AEC File NN P-226, 1948.
27. G. N. Lewis, G. E. Gibson. J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39, 2254.
28. R. F. Bacher, S. Goudsmit. Atomic Energy states as Derived from Analysis of Optical Spectre. Mc Grow-Hill Book Co., New York, 1932, 562.
29. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1950, Bull., 477.
30. Cohn, Tolksdorf. Z. phys. chem., 1950, 813, 331.
31. O. Ruff, F. Ebert. Z. anorg. chem., 1929, 180, 19.
32. J. D. Hanamalt, H. W. Rinn, L. K. Friedel. Ind. End., chem., 1938, 10, 457.
33. J. D. Fast. Foote-Priests, 1940, 13, 22.
34. A. Dietul, N. Tober. Ber. deutsch. Keram. Gesellsch., 1953, 30, 3, 47; 1953, 30, 4, 71.
35. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1—76.
36. J. H. De Boer, J. D. Fast. Rec. trav. chim., 1936, 55, 459.
37. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1936, Bull., 393, 133.
38. W. R. Mott. Trans. Am. Electrochem. Soc., 1918, 34, 255.
39. A. Searsy. University of California Radiation Laboratory Report UCRL-1404, 1951.
40. W. Chupka, J. Berkowitz, M. Inghram. J. chem. phys., 1957, 26, 5, 1207.
41. Н. Жирнова. ЖОХ, 1934, 4, 1464.
42. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1934, Bull., 371.
43. K. K. Kelley. Eng. chem., 1944, 36, 377.

44. K. K. Kelley. Eng. chem., 1941, 33, 1914.
45. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1931, 2, 1508.
46. G. L. Humphrey. J. Amer. chem. soc., 1954, 76, 978.
47. B. Neumann, C. Kröger, H. Knur. Z. anorg. Ch., 1934, 218, 379.
48. A. Sieverts, A. Goffa, S. Halberstadt. Z. anorg. Chem., 1930, 187, 155.
49. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. 1937, Bull., 407.
50. O. Kubaschewski, W. A. Dench. Just. of Met. 1956, VII, 440.
51. O. Kubaschewski. J. Iron Steel Inst., 1949, 163, 150.
52. De M. Chrétien, B. Indran. Compt. Rend., 1958, IV, V, 246, p. 2266.
53. K. A. Sense, M. I. Snyder, I. W. Clegg. U. S. Atomic Energy. AEC-3708, 1953, 18.
54. W. Fischer. Reports of German Science Inorganic Chemistry, 1939—1946, IV, 195.
55. K. B. Sense, M. J. Snyder, K. B. Filbert, Jr. (Battelle Memorial Inst. Columbus, O.), J. Phys. Chem., 1954, 58, 996—6.
56. R. W. Wyckoff. Cristal Structures, N. Y., London, 1948.
57. M. Lister, L. Sutton. Trans. Faraday Soc., 1941, 37, 393.
58. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1935, Bull., 383, 109.
59. O. Rahlfs, W. Fischer. Z. anorg. Ch., 1933, 211, 349.
60. A. A. Palko, A. D. Ryon, D. W. Kuhn. J. Phys. Chem., 1958, 62, 3, 319.
61. S. S. Todd. J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 4115; 1950, 72, 2914.
62. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi. Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 1285.
63. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. Thermochemistry of the chemical Substances, N. Y., 1936.
64. H. Siemensen, U. Siemensen. Elektrochem., 1952, 56, 643—4.
65. P. Sue. J. Chim. Phys., 1945, 42, 45.
66. F. Laves. Taschenbuch of Physiker u. Chemiker (ed. by J. d'Aus and E. Lax), Berlin, 1943.
67. P. Duwez, F. Odell. J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 299.
68. R. Kieffer. Metall, 1950, (4), 7—8, 132.
69. K. Becker. Hochschnelrende Hart Stoffe und ihre technische Anwendung, Berlin, 1933.
70. R. Kieffer. Metall, 1950, (4), 7—8, 132.
71. Т. Улих. Химическая термодинамика, 1933.
72. O. Kubaschewski, P. Brizqys, O. Huchler, R. Jauch, K. Reinarz. Electrochem., 1950, 54, 275.
73. A. D. Max, B. J. Boyle. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6512—6513.
74. C. H. Prescott. J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2534.
75. R. F. Naylor. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 370, 1077.
76. T. W. Baker. Acta Crist., 1958, 11, 300.
77. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Z. anorg. Ch., 1934, 218, 379.
78. A. D. Mah, N. L. Gellert. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3261—3263.
79. M. Hoch, P. Dingley, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 304—306.
80. Е. Симагина, В. Куцев, Б. Ормонт. ДАН СССР, 1957, 115, № 2, 354.
81. M. Hoch, D. P. Dingley, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 310—315.
82. M. Mellett, J. Belle, B. Cleland. J. Electrochem. Soc., 1954, 4, 101.
83. W. Rutkowski. Prace Inst. Ministerstwa Hutnic, 1954, 6, 176.
84. C. H. Prescott. J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2534.
85. R. Lorenz, J. Woolcock. Z. anorg. Ch., 1928, 176, 289.
86. В. Куцев, Б. Ормонт, В. Эпельбаум. ДАН СССР, 1955, 104, 4.
87. Г. Веннер. Термохимические расчеты, ИЛ, 1950.
88. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1935, Bull., 407.
89. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.

90. Roth. Bärger, Simonson. Z. anorg. u. allg. Ch., 1939, 239, 321.
91. P. T. Coughlin. U. S. Bur. Min., 1954, Bull., 542.
92. G. L. Humphrey. Unpublished measurements. Bureau of Mines Thermodynamics. Branch, Berkeley, Calif., 1935.
93. G. B. Skinner, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4549.
94. J. P. Coughlin, E. G. Hiary. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2262.

К ГЛАВАМ V и VI

1. M. C. Neuburger. Z. Krist., 1936, 93, 158.
2. N. R. Nadler, C. P. Kempter. Analit. Chem., 1959, 31, 1922.
3. C. G. Goetzal. Treatise on powder Metallurgy, 1950, 2, 42.
4. J. Lomas. Canad. Min. Journ., 1950, 71, (8), 54.
5. W. Muthmann, L. Weiss, R. Riedelbauch. Ann. Physik., 1907, 355, 58.
6. K. Meisel. Zs. anorg. Chem., 1930, 190, 237.
7. W. Bolton. Zs. Elektrochem., 1907, 13, 145.
8. F. M. Jaeger, W. A. Veenstra. Rec. Trav. Chim., 1934, 53, 677.
9. A. F. Cadenhead. Canad. Metals, 1954, 17 (8), 16.
10. A. L. Reimann, C. K. Grant. Phil. Mag., 1936, 22, 34.
11. T. Schotfield. J. Inst. Met., 1957, 85 (8), 372.
12. H. Moissan. Compt. rend., 1902, 134, 211.
13. W. Guertler, M. Pirani. Z. Met., 1920, 12.
14. R. Speiser, P. Blackburn, H. L. Johnston. J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 52.
15. A. Brown, M. W. Zemansky, H. A. Boorse. Phys. Rev., 1959, 92, 52.
16. D. B. Cook, M. W. Zemansky, H. A. Boorse. Phys. Rev., 1950, 80, 737.
17. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1949, Bull., 476.
18. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements. Washington, 1956.
19. A. Zalkin, D. E. Lands. Acta Cryst., 1958, 11, 615.
20. C. W. Balke, E. K. Smith. J. Amer. Chem. Soc., 1908, 30, 1637.
21. H. Rose, Pogg. Ann. Physik Chemie, 1856, 99, 65.
22. H. Rose. Pogg. Ann. Physik Chemie, 1858, 104, 432.
23. H. Sainte-Claire, H. Troost. Acad. Sci. Paris, 1867, 64, 294.
24. P. Süe. Bull. Soc. Chim. France, 1930, 6, 830.
25. Д. Н. Тарасенко, А. В. Командин. ЖОХ, 1940, 10, 1319.
26. K. M. Alexander, F. Fairbrother. J. Chem. Soc. (L), 1949, p. 1, 233, 2472.
27. J. B. Ainscough, R. J. W. Holt, F. W. Trowse. J. Chem. Soc. (L), 1957, p. 1034.
28. H. Schäfer, C. Pietzruck. Zs. anorg. allg. Chem., 1951, 267, 174.
29. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lawine, J. Jaffe. U. S. Nat. Bur. Stand. Circ. 500, (1952).
30. М. А. Опыхтина, Н. А. Флейшер. ЖОХ, 1937, 7, 2016.
31. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical thermochemistry, Lond., 1958.
32. H. Schäfer, L. Bayer, H. Lehmann. Zs. anorg. allg. Chem., 1952, 268.
33. H. Schäfer, F. Kahlenberg. Zs. anorg. allg. Chem., 1958, 294, 242.
34. H. Schäfer. Angew. Chem., 1959, 71, 153.
35. The Bulletin of chemical thermodynamics. International. Union of pure and applied Chemistry № 3, 1960.

36. H. Schäfer, L. Bayer. Z. anorg. allg. Ch., 1954, 277, 140.
37. А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов, Металлургиздат, 1940.
38. The bulletin of chemical thermodynamics International. Union of pure and applied Chemistry № 2, 1959.
39. O. Ruff, E. Schiller. Zs. anorg. allg. Ch., 1912, 72, 329.
40. F. Fairbrother, W. C. Frith. J. Chem. Soc. (L), 1951, November, 3051.
41. J. H. Junkins, R. L. Farrar, H. A. Bernhardt. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3464.
42. P. Ehrlich, F. Plöger, G. Pietzka. Zs. anorg. allg. Ch., 1955, 282, 19.
43. H. J. Goldschmidt. J. Iron. Steel Inst., 1948, 160, 345.
44. H. Novotny, R. Kieffer. Metallforschung, 1947, 2, 257.
45. P. M. McKenna. Ind. Eng. Chem., 1936, 28, 767.
46. G. Alte. H. Alterthum. Z. techn. Phys., 1930, 11, 182.
47. K. Becker, F. Ebert. Z. Physik., 1925, 31, 268.
48. G. Brauer, H. Renner, J. Wernet. Z. anorg. allg. Ch., 1954, 277, 249.
49. А. Е. Ковальский, Я. С. Уманский. ЖФХ, 1949, 20, 769.
50. H. Krainer, K. Konopicky. Berg und Hüttenw., Mn., 1947, 92, 166.
51. J. T. Norton, A. L. Mowry. Trans. AIME, 1949, 185, 133.
52. P. Duwez, F. Odell. J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 299.
53. С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. ЖНХ, 1958, 3, 2437.
54. E. Friedrich, L. Sittig. Zs. anorg. allg. Ch., 1925, 144, 169.
55. H. Eggers, W. Peter. Mitt. KWI, Eisenforschung, Düsseldorf, 1938, 20, 205.
56. G. Brauer. Z. Elektrochem., 1940, 46, 397.
57. Я. С. Уманский. ЖФХ, 1940, 14, 332.
58. A. Mah, B. J. Boyle. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6512.
59. Ф. Г. Кусенко, П. В. Гельд. Изв. СО АН СССР, 1960, № 2.
60. E. Friedrich, L. Sittig. Zs. anorg. allg. Ch., 1925, 143, 293.
61. F. H. Horn, W. T. Ziegler. J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2762.
62. G. Ascherman, E. Friedrich, E. Justi, J. Kramer. Z. Physik, 1941, 42, 349.
63. G. Brauer, Jander, Rögner. Z. Physik, 1953, 134, 432.
64. R. Kieffer, P. Schwarzkopf, F. Benesovsky, W. Leszyns. Harstoffe und Hartmetalle, Wien, 1953.
65. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Zs. anorg. allg. Ch., 1934, 218, 379.
66. G. T. Armstrong. J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3583.
67. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1949, Bull., 476.
68. A. Mah, N. L. Gellert. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3261.
69. Краткий справочник физ.-хим. величин, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Госхимиздат, 1959.
70. H. J. Wallbaum. Z. Metallkunde, 1941, 33, 378.
71. G. Brauer. Anorg. Chem., 1948, 24, 103, Wiesbaden.
72. A. G. Knapton. Nature (L), 1955, 175, 730.
73. E. Parthe, H. Nowotny, H. Schmid. Monatsh., 1955, 86, 385.
74. G. Hägg, N. Schönberg. Arkiv Kemi, 1954, 7, 371.
75. L. Andrieux. Compt. rend., 1929, 189, 1279.
76. J. T. Norton, H. Blumenthal, S. J. Sindeband. Trans. AIME, 1949, 185, 749.
77. L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton, C. H. Dauben. J. Am. Ceram. Soc., 1951, 34, 173.
78. L. H. Andersson, R. Kiessling. Acta Chem. Scand., 1950, 4, 160, 209.

79. F. W. Glaser. *J. Metals*, 1952, 4, 39.
80. G. Brauer. *Zs. anorg. allg. Ch.*, 1941, 248, 1.
81. F. Hertzberg, A. Reisman, M. Berry, M. Berkenblit. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 2039.
82. R. B. Hahn. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 5091.
83. L. K. Frevel, H. N. Rinn. *Annal. Chem.*, 1955, 27, 1329.
84. M. W. Schaffer, R. Rog. *Z. Krist.*, 1958, 110, 241.
85. W. H. Zachariassen. *Metallurgical Project Report CF*, 1945, 292, 6.
86. M. C. Marignac. *Ann. Chim. Phys.*, 1865 (4), 8.
87. C. W. Balke, E. K. Smith. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, 30, 1637.
88. H. W. Foote, Langley. *Am. Sci. J.*, 1910(4), 30.
89. F. Ott. *Z. Elektrochem.*, 1912, 18, 349.
90. R. L. Orr. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2808.
91. A. Reisman, F. Hertzberg. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 2115.
92. П. В. Гельд, Ф. Г. Кусенко. *Изв. АН СССР*, 1960, № 2, 79.
93. E. G. King. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 3289.
94. Э. В. Брицке и др. *Термические константы неорганических веществ*. Изд. АН СССР, 1949.
95. G. Krüss, K. F. Nil'son. *Z. phys. Chem.*, 1887, 1, 391.
96. G. Becker, W. A. Roth. *Z. phys. Chem.*, 1933, 167, 16.
97. G. L. Humphrey. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 978.
98. М. П. Морозова, Л. Л. Гецкина. *ЖОХ*, 1959, 29, 1049.
99. G. Grube, O. Kubaschewski, K. Zwiauer. *Z. Elektrochem.*, 1939, 45, 885.
100. V. M. Goldschmidt. *Geoch. Verk. Elem.*, 1926, 6.
101. A. Magnelei, G. Anderson, G. Sunderkwist. *Acta Chem. Scand.*, 1955, 9, 1402.
102. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов, Е. П. Артамонова. *ЖНХ*, 1956, 1, 691; 1957, 2, 80.
103. С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. *ЖНХ*, 1958, 3, 2437.
104. E. G. King. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1799.
105. A. Mah. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3872.
106. J. W. Edwards, P. Speiser, H. L. Johnston. *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 424.
107. G. Becker, W. A. Roth. *Z. phys. Chem.*, 1933, 167, 16.
108. S. L. Hoyt. *Metals and Alloys Data Book N.—Y.*, 1943.
109. W. Bolton. *Z. Elektrochem.*, 1905, 11, 45.
110. F. W. Hinrichsen, N. Sahlbom. *Ber.*, 1906, 39.
111. O. Ruff, F. Thomas. *Zs. anorg. Ch.*, 1925, 148, 1.
112. P. Hinert. *Bur. Stand. Journ. Res.*, 1929, 2.
113. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt. *Zs. anorg. allg. Ch.*, 1930, 187, 155.
114. A. Worthing. *Phys. Rev.*, 1925, 28.
115. F. C. Nix, D. McNair. *Phys. Rev.*, 1942, 61, 74.
116. K. Rose. *Materials and Methods*, 1947, 26, 96.
117. W. R. Martini. *A compilation of vapor pressure data for the elements from Br to U, and their oxides and carbides NAA—SR—215 (1953)*.
118. M. Pirani, A. Meyer. *Z. Elektrochem.*, 1911, 17, 908.
119. W. R. Forsythe. *Astrophys.*, 1911, 7, 34, 353.
120. W. R. Forsythe. *Elektr. World*, 1912, 59.
121. W. Mott. *Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, 1918, 34.
122. W. Guertler, M. Pirani. *Z. Met.*, 1920, 12.
123. W. Guertler, M. Pirani. *Z. anorg. Chem.*, 1926, 187.
124. D. B. Langmuir, L. Malter. *Phys. Rev.*, 1939, 55, 743.
125. M. D. Fiske. *Phys. Rev.*, 1942, 61, 513.

126. R. D. Worley, M. W. Zemansky, H. A. Boorse. *Phys. Rev.*, 1955, 89, 447.
127. W. H. Keesom, M. Desirant. *Physika*, 1941, 8, 273.
128. K. F. Sterrett, W. E. Wallace. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3176.
129. K. K. Kelley. *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 316.
130. J. W. Edwards, H. L. Johnston, P. E. Blackburn. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 172.
131. F. Simon, F. Ruheman. *Z. Physik. Chem.*, 1927, 129, 321.
132. A. Magnus, H. Holzmänn. *Ann. Physik*, 1929, 3, 585.
133. M. Pirani. *Werh. Deut. Phys. Ges.*, 1912, 14.
134. P. Nordmeyer, Bernoulli. *Ber. Daut. phys. Ges.*, 1907, 9.
135. A. Siemens. *Proc. Roy. Ind.*, 1909, 19.
136. W. Bolton. *Z. Elektrochem.*, 1905, 11, 45.
137. K. Clusius, C. G. Losa. *Z. Naturforsch.*, 1955, 10, 939.
138. G. L. Van Den Berg, P. F. A. Klinkenberg, J. C. Van Den Bosch. *Physika*, 1952, 18, 221.
139. R. J. Wasilewski. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 1001.
140. B. S. Hopkins. *Chemistry of the Less Familiar Elements*, Chicago, 1939, 15, 16.
141. Ю. П. Симанов, А. В. Лапицкий, Е. П. Артамонова. *Вестн. МГУ*, 1954, 9, 109.
142. S. Lagergren, A. Magnelei. *Acta Chem. Scand.*, 1952, 6, 444.
143. H. S. (Sainte—Claire)—C. Deville, L. Troost. *Compt. rend.*, 1867, 64 (6), 237.
144. C. W. Balke. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, 32, 1127.
145. E. Tiede, E. Birnbräuer. *Zs. anorg. allg. Ch.*, 1914, 87, 129.
146. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda. *Zs. anorg. allg. Ch.*, 1913, 82, 373.
147. H. Wartenberg, J. Brody, R. Reinicke. *Z. Elektrochem.*, 1923, 29, 251.
148. K. K. Kelley. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 818.
149. O. Kubaschewski, E. Evans. *Metallurgical thermochemistry*, Lond., 1956.
150. L. Brewer. *Chem. Rev.*, 1953, 52, 1.
151. J. E. Moorse, S. W. Parr. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2656.
152. A. Sieverts, A. Gotta. *Zs. anorg. allg. Ch.*, 1930, 187, 155.
153. G. L. Humphrey. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 978.
154. R. F. Rolsten. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 2952.
155. O. Ruff, F. Thomas. *Zs. anorg. allg. Ch.*, 1925, 148, 1.
156. C. W. Balke. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, 32, 1127.
157. B. N. Afanassiew. *Zs. Anorg. allg. Ch.*, 1941, 248, 381.
158. K. Linder, H. Feit. *Zs. Anorg. allg. Ch.*, 1923, 132, 10.
159. С. А. Шукарев, Е. К. Смирнова, И. В. Василькова, Л. И. Лапо. *Вестн. ЛГУ*, 1960, 16, 113.
160. Н. А. Белозерская, К. И. Резвая. *ЖПХ*, 1940, 13, 1545.
161. J. Prieto-Isaza, A. J. Schaler, J. Wulf. *Metals Technology*, 1950, 14, № 6.
162. L. Brewer. *The Chemistry and Metallurgy of miscellaneous materials*, 1950, № 4.
163. С. А. Шукарев. *ЖОХ*, 1958, 28, 845.
164. E. L. Wiseman, N. W. Gregory. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2344.
165. В. М. Смирнова, Б. Ф. Ормонт. *ДАН СССР*, 1955, 100, 127.
166. F. H. Edlinger. *Trans. Am. Soc. Met.*, 1943, 31, 89.
167. W. G. Burgers, J. C. M. Basart. *Zs. Anorg. Ch.*, 1934, 216, 209.
168. A. E. von Arkel. *Physika*, 1924, 4, 286.
169. M. Schwarz, O. Summa. *Metallwirtsch.*, 1933, 12, 298.
170. K. Becker, H. Evest. *Z. techn. Physik*, 1930, 11, 148, 216.
171. G. Hägg. *Z. physik. Chem.*, 1931, 12, 46.

172. N. Schönberg. Acta Chem. Scand., 1954, 8, 199.
173. G. Brauer, K. H. Zapp. Zs. anorg. allg. Ch., 1954, 277, 129.
174. G. Ascherman, E. Friedrich, E. Justi, J. Kramer. Z. Physik, 1941, 42, 349.
175. C. J. Smithells. Metals. Reference Book, 2 ed., London, 1955.
176. R. E. Slade, G. I. Higson. Chem. News, 1913, 108, 166.
177. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Zs. anorg. allg. Ch., 1934, 218, 379.
178. S. S. Satoh. Sci. Rep. Inst. phys.—chem. Res., 1938, 34, 477.
179. A. Mah, N. L. Gellert. J. Amer. Chem. Soc., 1925, 78, 3261.
180. A. Mah. J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 3872.
181. O. Hönlischmid. Monatsch., 1907, 28, 1917.
182. H. J. Wallbaum. Z. Metallkunde, 1941, 33, 378.
183. L. Brewer, A. M. Searcy, D. H. Templeton, C. H. Dauben. J. Am. Ceram. Soc., 1950, 33, 29.
184. H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer, F. Benesowsky. Monatsch., 1953, 84, 1.
185. E. Parthe, H. Nowotny, H. Schmid. Monatsch., 1955, 86, 385.
186. E. Parthe, B. Lux, H. Nowotny. Monatsch., 1955, 86, 859.
187. L. Brewer, O. Krikorian. J. Electrochem. Soc., 1956, 103, 38.
188. G. E. Meyer, A. W. Searcy. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 526.
189. D. A. Robins, J. Jenkins. Acta Met., 1955, 3, 598.
190. E. A. Gullbrandsen, K. F. Andrew. J. Metals, 1950, 188, 586.
191. E. A. Gullbrandsen, K. F. Andrew. J. Elektrochem. Soc., 1954, 101, 560.
192. A. Sieverts, H. Hagen. Zs. anorg. Ch., 1929, 185, 225.
193. A. Sieverts, H. Hagen. Zs. anorg. Ch., 1941, 247, 124.
194. П. С. Перминов. Докл. АН СССР, 1958, 121, 1041.
195. V. M. Vucanovic, V. M. Milutinovic, S. S. Maleic. Compt. rend., 1955, 241, 1298.
196. M. C. Marnagac. Archive des Sciences phys. et nat., 1868, 31, 89.
197. G. Brauer, H. Muller. Angew. Chem., 1958, 70, № 2, 503.
198. Ю. И. Алексеев, Е. И. Крылов. Укр. хим. журн., 1956, 22, 143.
199. C. Kruss, L. F. Nilson. Ber., 1887, 20, 1691.
200. W. H. Jones. Nucl. Sci. Abstr., 1959, 13, № 6, 3586.
201. M. Pirani. Z. Elektrochemie, 1905, 11, 555.
202. A. Sieverts, E. Bergner. Rec., 1911, 44, 2394.
203. A. Sieverts, H. Brüning. Z. phys. Chem., 1935, 174, 365.
204. P. Kufstad, W. E. Wallace, A. Hydönen. J. Amer. Chem. Soc., 1925, 81, 5015.
205. E. A. Gulbrandsen, K. F. Andrew. Rev. Mét., 1954, 51, 101.
206. E. A. Gulbrandsen, K. F. Andrew. J. Metals, 1949, 187, 741.
207. G. Hägg. Z. Phys. Chem., 1931, B11, 433.
208. B. Stalinsky. Bull. acad. polon. Sci. Classe III, 1954, 2, 245.
209. F. H. Hern, W. F. Ziegler. J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2767.
210. G. Brauer, R. Hermann. Zs. anorg. Ch., 1953, 274, 11.
211. T. R. Waite, W. E. Wallace, B. S. Craig. J. Chem. Phys., 1956, 23, 634.
212. Е. И. Крылов, А. М. Ананьина. Журн. неорг. хим., 1958, 3, 1727.
213. K. Anderson, W. S. Fleshman. Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 1381.
214. M. R. Andrews. J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 1845.
215. D. R. Knowles. J. Appl. Chem., 1957, 9, № III, 404.
216. W. Trzebiatowski, B. Stalinski. Bull. Acad. polon. Sci (III), 1953, 1, 127.
217. W. Trzebiatowski, B. Stalinski. Bull. Acad. polon. Sci (III), 1953, 1, 317.
218. W. M. Albrecht, M. W. Mallet, W. D. Goode. J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 219.

Избранная литература по металлургии вольфрама, молибдена, титана, циркония, ниобия и тантала

- И. Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов, ОНТИ, 1932.
- О. Н. Морозова. Химия редких элементов, ГОНТИ, 1933.
- А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов, Металлургиздат, 1940.
- Г. П. Лучинский. Химия титана, Госхимтехиздат, 1941.
- Н. М. Зарубин, А. Н. Копцин. Производство тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1941.
- А. Н. Зеликман. Металлургия вольфрама и молибдена, Металлургиздат, 1949.
- В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, Б. Е. Левин. Ферросплавы, Металлургиздат, 1951.
- Справочник металлурга по цветным металлам под ред. Н. Н. Мурача, Металлургиздат, 1952.
- М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких металлов (Справочник), Металлургиздат, 1953.
- Ниобий и тантал. Сборник переводов, ИЛ, 1954.
- Титан. Сборник переводов из иностранной периодической литературы под ред. Я. М. Липкеса, ИЛ, 1954.
- В. П. Еременко. Титан и его сплавы, АН УССР, 1955.
- Г. В. Меерсон, А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов, Металлургиздат, 1955.
- Г. Миллер. Цирконий, ИЛ, 1955.
- О. А. Сонгина. Редкие металлы, Металлургиздат, 1955.
- Р. Киффер, П. Шварцкопф. Твердые сплавы, Металлургиздат, 1957.
- Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский. Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1957.
- И. П. Кисляков. Металлургия редких металлов, Металлургиздат, 1957.
- А. Д. Макквиллэн, М. К. Макквиллэн. Титан, Металлургиздат, 1958.
- Г. В. Самсонов, В. И. Константинов. Тантал и ниобий, Металлургиздат, 1959.
- Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин, И. В. Полин, Л. В. Бутанов, С. М. Шулькин, А. П. Горячев. Титан и его сплавы, Судпромгиз, 1960.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I

Термодинамические свойства вольфрама и его важнейших соединений

§ 1. Вольфрам металлический ($M = 183,92$)	5
§ 2. Окислы вольфрама	21
§ 3. Сульфиды вольфрама	29
§ 4. Галогениды вольфрама	30
§ 5. Карбиды вольфрама	40
§ 6. Термодинамика вольфрама. Реакции восстановления и окисления соединений вольфрама	42

Глава II

Термодинамические свойства молибдена и его важнейших соединений

§ 7. Молибден металлический ($M = 95,95$)	61
§ 8. Окислы молибдена	74
§ 9. Сульфиды молибдена	84
§ 10. Галогениды молибдена	91
§ 11. Карбиды молибдена	94
§ 12. Нитрид молибдена Mo_2N ($M = 205,908$)	96
§ 13. Реакции восстановления и окисления соединений молибдена	

Глава III

Термодинамические свойства титана и его важнейших соединений

§ 14. Титан металлический ($M = 47,90$)	100
§ 15. Окислы титана	116
§ 16. Сульфиды титана	131
§ 17. Галогениды титана	134
§ 18. Карбид титана TiC ($M = 59,91$)	155
§ 19. Нитрид титана TiN ($M = 61,908$)	158
§ 20. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования	161

Глава IV

Термодинамические свойства циркония и его важнейших соединений

§ 21. Цирконий металлический ($M = 91,21$)	170
§ 22. Окислы циркония	183
§ 23. Галогениды циркония	190

§ 24. Карбид циркония ZrC	197
§ 25. Нитриды циркония	198
§ 26. Реакции восстановления соединений циркония	201

Глава V

Термодинамические свойства ниобия и его важнейших соединений

§ 27. Ниобий металлический ($M = 92,91$)	205
§ 28. Окислы ниобия	208
§ 29. Галогениды ниобия	220
§ 30. Карбиды ниобия	225
§ 31. Нитриды ниобия	230
§ 32. Силициды ниобия	232
§ 33. Сульфиды ниобия	232
§ 34. Бориды ниобия	232
§ 35. Гидриды ниобия	232

Глава VI

Термодинамические свойства тантала и его важнейших соединений

§ 36. Тантал металлический ($M = 180,88$)	236
§ 37. Окислы тантала	247
§ 38. Галогениды тантала	250
§ 39. Карбиды тантала	256
§ 40. Нитриды тантала	258
§ 41. Силициды тантала	259
§ 42. Гидриды тантала	261
Литература	263

Авторы:
 ГЕРАСИМОВ Яков Иванович,
 Крестовников Александр Николаевич,
 Шахов Алексей Сергеевич

Редактор Издательства О. М. Камаева
 Технический редактор В. В. Михайлова

Сдано в производство 14/VI 1962 г.
 Подписано в печать 25/X 1962 г.
 Бумага 60 × 90^{1/16} 8,88 бум. л. = 17,75 печ. л.
 17,87 Уч.-изд. л.
 Т-12614 Заказ 499 Изд. № 2050
 Тираж 4550 Цена 1 р. 04 к.

Металлургиздат
 Москва Г-34, 2-й Обыденский пер. д. 14.
 Типография Metallurgizdata,
 Москва, Цветной б., 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
17	9 св.	12,24	1224	Ред.
34	12 св.	= W (т) WCl ₄ (г)	= W (т) + WCl ₄ (г)	Кор.
106	21 сн.	24,644	24644	Ред.
115	Табл. 115	Твердый титан	Твердый титан α	Авт.
115	То же	Жидкий титан	Твердый титан β	»
116	» »	Газообразный титан	Жидкий титан	»
116	Табл. 117	Твердый титан	Твердый титан α	»
116	То же	Жидкий титан	Твердый титан β	»
116	» »	Жидкий титан	Твердый титан β	»
116	» »	Газообразный титан	Жидкий титан	»
140	17 сн.	L _{возг}	ΔZ ₂₀₈	»
179	Табл. 181, графа 2, 2 сн.	71,69	17,69	Тип.
262	12 св.	Разовый	Фазовый	Авт.

Заказ 499