

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

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

V

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

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ V

Термодинамика ванадия, ртути, бериллия
и их важнейших соединений

СПРАВОЧНОЕ РУКОВОДСТВО



Москва
«МЕТАЛЛУРГИЯ»

1973

Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. V. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, С. И. Горбов. М., «Металлургия», 1973, 296 с.

В справочное руководство включены материалы по термодинамическим свойствам ванадия, ртути, бериллия и их важнейших соединений.

Предназначено для инженеров, научных работников предприятий и научно-исследовательских институтов. Может быть полезно для студентов старших курсов вузов. Табл. 300. Список лит.: 1037 назв.

От авторов	4
Принятые обозначения важнейших величин	5

Глава I

Термодинамические свойства ванадия и его важнейших соединений

§ 1. Ванадий металлический	7
§ 2. Система V—O	23
§ 3. Моноксид ванадия VO	25
§ 4. Треоксид ванадия V ₂ O ₃	35
§ 5. Оксид ванадия V ₂ O ₅	44
§ 6. Двооксид ванадия VO ₂	44
§ 7. Оксид ванадия V ₆ O ₁₃	52
§ 8. Пятиоксид ванадия V ₂ O ₅	55
§ 9. Двухлористый ванадий VCl ₂	60
§ 10. Трехлористый ванадий VCl ₃	65
§ 11. Четырехлористый ванадий VCl ₄	70
§ 12. Низший карбид ванадия V ₂ C	74
§ 13. Высший карбид ванадия VC	75
§ 14. Нитрид ванадия VN	82

Глава II

Термодинамика ванадия. Реакции прямого восстановления, карбидообразования и хлорирования

§ 15. Реакции с оксидами ванадия	87
§ 16. Реакции с хлоридами ванадия	114

Глава III

Термодинамические свойства ртути и ее важнейших соединений

§ 17. Ртуть металлическая	121
§ 18. Сульфид ртути HgS	151
§ 19. Закись ртути Hg ₂ O	168
§ 20. Окись ртути HgO	169
§ 21. Однохлористая ртуть Hg ₂ Cl ₂	181
§ 22. Хлорная ртуть HgCl ₂	194
§ 23. Сернокислая закись ртути Hg ₂ SO ₄	211
§ 24. Сернокислая окись ртути HgSO ₄	214

Глава IV

Термодинамические свойства бериллия и его важнейших соединений

§ 25. Бериллий металлический	215
§ 26. Окись бериллия BeO	226
§ 27. Нитрид бериллия Be ₃ N ₂	236
§ 28. Сульфид бериллия BeS	239
§ 29. Однофтористый бериллий BeF	239
§ 30. Двухфтористый бериллий BeF ₂	241
§ 31. Однохлористый бериллий BeCl	253
§ 32. Двухлористый бериллий BeCl ₂	254
§ 33. Двухбромистый бериллий BeBr ₂	264
§ 34. Двухиодистый бериллий BeI ₂	266
§ 35. Карбид бериллия Be ₂ C	270
Список литературы	273

От авторов

В пятом томе представлены справочные данные по термодинамическим свойствам ванадия, ртути, бериллия и их важнейших соединений, а также данные по термодинамике важнейших реакций с окислами и хлоридами ванадия, представляющими большой интерес для металлургов и металловедов.

В составлении пятого тома принимали участие М. С. Вендрих и А. Л. Ломов (бериллий). Кроме того, Ю. В. Орловцевым были составлены сводки по термодинамическим свойствам ртути и ее соединений, основанные на старых работах.

Начиная с пятого тома авторы придерживаются обозначений и терминологии, рекомендованных Международным союзом теоретической и прикладной химии и принимаемых в основных современных термодинамических справочниках. Сводка символов и обозначений приведена в начале этого тома.

В соответствии с тем, как это принято в современной литературе по химической термодинамике и термохимии, все тепловые величины выражены в калориях (термохимических) на грамм-моль (или в килокалориях, в этом случае размерность обязательно указана), причем калория (термохимическая) определяется следующим отношением:

$$1 \text{ кал (термохимическая)} = 4,1840 \text{ Дж.}$$

Атомные веса выражены в химической углеродной шкале, основанной на принятии относительной атомной массы $^{12}\text{C} = 12$ (точно), рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии в 1969 г. Эти значения считаются надежными в пределах ± 1 последнего десятичного знака или в пределах ± 3 последнего десятичного знака, если таковой напечатан ниже других.

План содержания пятого тома разработан совместно тремя авторами, которые также просмотрели и обсудили текст этого тома, составленный С. И. Горбовым при участии М. С. Вендрих и А. Л. Ломова (по бериллию).

Авторы будут благодарны всем лицам, которые сообщат о замеченных ими недостатках книги и своих пожеланиях по содержанию или оформлению материала. Они будут учтены при дальнейшей работе над справочником.

Принятые обозначения важнейших величин

- C_v, C_p — истинная молярная теплоемкость при постоянном объеме и давлении;
- \bar{C}_v, \bar{C}_p — средняя молярная теплоемкость при тех же условиях;
- c_v, c_p — истинная удельная теплоемкость при постоянном объеме и давлении;
- \bar{c}_v, \bar{c}_p — средняя удельная теплоемкость при тех же условиях;
- d — плотность вещества;
- D_0 — энергия диссоциации молекулы на атомы ($1 \text{ эв/молекула} = 23063 \pm \pm 1 \text{ кал/моль}$);
- G — изобарный (изобарно-изотермический) потенциал (термодинамический потенциал, энергия Гиббса);
- ΔG_T° — изменение изобарного потенциала для химической реакции в стандартных условиях при температуре, $^\circ\text{K}$;
- $\Delta G^\circ f$ — изобарный потенциал образования вещества из элементов в стандартных состояниях;
- H — энтальпия;
- ΔH_T — тепловой эффект (теплота, энтальпия) химической реакции (фазового перехода) при постоянном давлении и температуре, $^\circ\text{K}$;
- $\Delta H^\circ f$ — теплота образования (энтальпия образования) вещества из элементов в стандартных состояниях;
- ΔH_m° — теплота плавления;
- $H_T^\circ - H_0^\circ$ — изменение энтальпии вещества в стандартном состоянии при нагревании от 0 до T , $^\circ\text{K}$;
- $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ — то же, при нагревании от $298,15^\circ \text{ K}$ (25° C) до T ;
- ΔH_{tr} — теплота превращения;
- ΔH_s — теплота сублимации;
- ΔH_v — теплота испарения;
- K_p — константа равновесия реакции при постоянном давлении, выраженная через парциальные давления компонентов;
- M — молекулярный вес;
- P — давление системы (мм рт. ст. или атм^*);
- R — универсальная газовая постоянная [$1,98717 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$];
- S — энтропия;
- S_T° — энтропия вещества в стандартном состоянии при T , $^\circ\text{K}$;
- $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ — изменение (прирост) энтропии вещества в стандартном состоянии при нагревании его от $298,15^\circ \text{ K}$ (25° C) до T ;
- ΔS_{298}° — изменение энтропии для химической реакции при стандартных условиях ($P = 1 \text{ ат}$ и $298,15^\circ \text{ K}$);
- ΔS_T° — то же, при температуре T , $^\circ\text{K}$;
- $\Delta S^\circ f$ — изменение энтропии для реакции образования (энтропия образования) химического соединения из элементов в стандартных состояниях;

* Здесь — нормальная или физическая атмосфера.

ΔS_m — энтропия плавления;
 ΔS_s — энтропия сублимации;
 ΔS_v — энтропия испарения;
 t — температура, °C;
 T — температура, °K;
 T_m — температура плавления;
 T_b — температура кипения;
 $T_{кр}$ — критическая температура;
 V — объем;
 x — мольная доля;
 Z — координационное число;
 α — коэффициент термического расширения;
 θ — характеристическая дебаевская температура, °K;
 σ — поверхностное натяжение;
 Φ'_T — приведенный термодинамический (изобарный) потенциал, $\Phi'_T = -(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$;
 Φ''_T — то же, $\Phi''_T = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$.

Глава I

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. ВАНАДИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 50,941_4$)

Кристаллическая структура, плотность,
коэффициент термического расширения,
температура плавления

Кристаллическая структура. Элементарный ванадий имеет кубическую объемноцентрированную решетку типа A2 или α -Fe с двумя атомами в элементарной ячейке; пространственная группа $O_h^9 - Im\bar{3}m$. По современным данным (табл. 1), параметр решетки a для чистого ванадия при 25° C составляет 3,0240 Å [9, 12].

Таблица 1
ПОСТОЯННАЯ РЕШЕТКИ ВАНАДИЯ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

a , Å	Условия; чистота ванадия	Год	Автор	Литературный источник
3,0338 ± 0,0003 kX	25° C	1936	Нейбургер	[1]
3,0204	99% V	1952	Джантш и Цемек	[2]
3,0282 ± 0,0001	30° C; иодидный ванадий, содержащий, % (вес.):	1952	Векслер и Корак	[3]
	0,038 O; 0,021 N; 0,01 Fe		Битти	[4]
3,0278 ± 0,0001	99,6% V	1953	Сейболт и Самсон	[5]
3,0258 ± 0,0001	иодидный ванадий с 0,1% Fe и 0,034% остальных примесей			
3,026	99,7% V	1954	Шенберг	[6]
3,024 ± 0,001	—	1957	Гуревич и Ормонт	[7]
3,036 ± 0,002	99,6% V; 0,12% O; 0,21% N; 0,12% H; 0,071—0,080% C	1960	Сандор и Вустер	[8]
3,0240 ± 0,0003	25° C; 99,971% V	1961	Джеймс и Страуманис	[9]
Величины, рекомендованные в справочниках				
3,034 kX	—	1955	Смителлс	[10]
3,0399	—	1961	Миркин	[11]
3,0240	—	1963	Вайкофф	[12]
3,0282	—	1965	Самсонов	[13]

Зависимость α для ванадия чистотой 99,972% от температуры, по Джеймсу и Страуманису [9]:

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60
α, KX	3,01748	3,01787	3,01811	3,01842	3,01859	3,01886

Отсюда для 25°C найдено

$$\alpha = 3,01794 \pm 0,00006 \text{ KX или } \alpha = 3,02409 \pm 0,00006 \text{ \AA}.$$

Значения параметра α ванадия чистотой 99,74% в широком интервале температур от 20 до 1650°C могут быть вычислены по уравнению

$$\alpha = 3,0296 (1 + 7,314 \cdot 10^{-6} t + 2,944 \cdot 10^{-10} t^2),$$

предложенному Васютинским и др. [14]. Подробную сводку о влиянии различных примесей и легирующих элементов на параметр решетки ванадия можно найти в справочнике Гмелина [15, с. 400]. В частности, для железа в работе [16] предлагается уравнение

$$\alpha = 0,0000131x^2 + 0,000614x + 2,852,$$

где x — %V.

Полиморфные превращения для чистого ванадия неизвестны — он сохраняет свою кубическую структуру до точки плавления.

Плотность. Согласно старым данным [17], плотность ванадия при 15°C составляет 5,866—5,875 г/см³. Позднее в работе [18] было получено 6,0 г/см³ при 22°C . По современным данным¹, плотность ванадия чистотой 99,5% составляет 6,12 г/см³; плотность промышленного ванадия 6,10—6,11 г/см³ [20]. Наиболее точные рентгенографические данные для плотности ванадия получены Джеймсом и Страуманисом [9]: при 25°C для ванадия чистотой 99,972% $d = 6,117 \pm 0,002$, а для ванадия чистотой 99,5% $d = 6,015 \text{ г/см}^3$. Согласно измерениям Неймарка и др. [21], плотность ванадия, полученного электроннолучевой плавкой (99,82% V) при 20°C , составляет 6,097 г/см³.

Таблица 2

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСШИРЕНИЯ ВАНАДИЯ

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Литературный источник
0—20	7,76	[23]
10—60	8,95—11,57	
23—100	8,3	
500	9,6	[24]
900	10,4	
1100	10,9	
20—720	9,7±0,3	[25]
200—1000	8,95	

Коэффициент термического расширения. Линейный коэффициент термического расширения твердого ванадия при низких температурах, по данным Витта [22]:

$T, ^\circ\text{K}$	6	10	18	26	75	85
$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	2,5	4,5	10,8	23,0	370,0	411,0

Значения коэффициента термического расширения при нормальных и высоких температурах, по данным рентгенографических и дилатометрических измерений, приведены в табл. 2.

Термическое расширение ванадия чистотой 99,82% в широком интервале температур недавно исследовали Неймарк и др. [21] абсолютным методом. Их данные:

$t, ^\circ\text{C}$	100	300	500	700	900	1100	1300
$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	8,75	9,63	10,61	11,58	12,54	13,50	14,45

описываются уравнением

$$\Delta l/l_0 = -0,7 \cdot 10^{-4} + 8,16 \cdot 10^{-6} t + 2,5 \cdot 10^{-9} t^2.$$

Сжимаемость. Относительный объем ванадия V/V_0 уменьшается с ростом давления [26]:

$P \cdot 10^6, \text{атм}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
V/V_0	0,945	0,902	0,867	0,838	0,812	0,790	0,753	0,723	0,697

Относительное сжатие ванадия, по данным Бриджмена [27], подчиняется следующим уравнениям: при 30°C

$$\Delta V/V_0 = -6,090 \cdot 10^{-7} P + 2,58 \cdot 10^{-12} P^2;$$

при 75°C

$$\Delta V/V_0 = -6,117 \cdot 10^{-7} P + 2,55 \cdot 10^{-12} P^2,$$

где P — давление, атм.

Экстраполяция этих уравнений к 200°C дает значение коэффициента изотермического сжатия

$$\kappa = 6,43 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{дин} [28].$$

Температура плавления. Температура плавления ванадия определялась многими авторами (табл. 3). Эти данные можно разбить на три категории: низкие значения — в интервале 1680 — 1735°C , полученные в работах [29, 34—36, 50—54]; высокие в области 1900 — 1950°C , полученные в работах [31, 33, 39, 41, 42] и рекомендуемые в большинстве современных справочников, а также ряд промежуточных значений — в интервале 1835 — 1890°C , полученных в работах¹ [32, 37—40]. В ранних работах [50—53] были получены наиболее низкие значения $t_{\text{пл}}$: 1680 , 1710 , 1715 и 1750°C соответственно, что вряд ли может быть связано с чистотой исследуемого металла (см. табл. 3). В основных современных справочниках приняты высокие значения температуры плавления и в настоящее время принимается 2190°K .

¹ Long J. R., Kenney D. J. ISC — 206, 1970, p. 70.

¹ Livingston H. L., Rogers B. A. AECD — 3602, 1953, p. 1.

Таблица 3

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	Чистота, %	Год	Автор	Литературный источник
1710±10	1983	99,8—99,9	1950	Кинзел	[29]
1860±20	2133	99,1—99,5	1952	Пауерс и Вильгельм *	
1900±25	2173±25	99,8	1952	Аденштедт и др.	[31]
1847	2120	99,87	1954	Вильгельм и др.	[32]
1919±2	2192	99,8—99,9	1954	Ориани и Джонс	[33]
1903±4	2176	99,6			
1726	1999	99,86	1955	Пипиц и Киффер	[34]
1715	1988	—	1958	Билл	[35]
1735	2008	—	1959	Френей и Эк	[36]
1860	2133	—	1959	Виллиамс	[37]
1830	2103	99,8	1960	Тылкина и др.	[38]
1890±10	2163	99,95	1961	Карлсон и Оуэн	[39]
1888±10	2161	—	1962	Стормс и Мак-Нейл	[40]
1917	2190	—	1963	Уикс и Блок	[41]
1950	2223	—	1963	Кочержинский и др.	[42]

Величины, рекомендованные в справочниках

1730	2003	—	1952	Россини	[43]
1919±2	2192	99,8—99,9	1956	Сталл и Зинке	[44]
1920	2193	—	1958	Кубашевский и Эванс	[45]
1912	2185	—	1960	Эллиот и Глейзер	[46]
1845	2118	Обычной чистоты	1961	Гольдшмит	[47]
1917	2190	—	1966	Шик	[48]
1917	2190	—	1966	Ма	[49]

* Powers R. M., Wilhelm H. A. ISC-228, 1952, p. 1.

Давление насыщенного пара, температура кипения

Ванадий испаряется в виде атомов. До настоящего времени опубликована только одна работа Эдвардса и др. [56] по измерению давления пара ванадия. В ней использован метод испарения с поверхности цилиндра в вакууме. Эти данные приведены в табл. 4 и описываются уравнением

$$\lg P(\text{атм}) = 7,91 - \frac{26\,650}{T} - 1,12 \cdot 10^{-4}T.$$

Чистота ванадия составляла 99,6%. Данные этой работы подтверждаются эффузионными измерениями Саксера [57] в трех точках:

$T, ^\circ\text{K}$	1771	1817	1880
$P \cdot 10^8, \text{атм}$	4,89	10,9	31,1

что указывает на близость коэффициента испарения ванадия к единице. Уравнение Эдвардса рекомендуется Смителлсом [58] для

расчета давления пара ванадия в интервале температур 1000—2050° К, Кубашевским [45] при изменении температуры от комнатной до T_m .

Таблица 4

ДАВЛЕНИЕ ПАРА
ТВЕРДОГО ВАНАДИЯ [56], мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^8$	$t, ^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^8$
1393	4,081	1546	93,94
1404	5,684	1547	88,84
1405	5,664	1570	132,8
1453	15,43	1577	165,5
1493	22,33	1578	163,9
1525	60,78	1609	264,1

Таблица 5

ДАВЛЕНИЕ ПАРА
ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ВАНАДИЯ,
ПО НЕСМЕЯНОВУ [59], мм рт. ст.

$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P
1300	$1,34 \cdot 10^{-10}$	2000	$1,761 \cdot 10^{-3}$
1400	$3,88 \cdot 10^{-9}$	2200	$2,67 \cdot 10^{-2}$
1500	$7,11 \cdot 10^{-8}$	2400	$2,36 \cdot 10^{-1}$
1600	$9,03 \cdot 10^{-7}$	2600	1,47
1700	$8,49 \cdot 10^{-6}$	2800	6,96
1800	$6,20 \cdot 10^{-5}$	3000	26,8
1900	$3,61 \cdot 10^{-4}$		

Несмеянов [59] получил следующие уравнения давления пара твердого и жидкого ванадия:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -1,64209 - \frac{25613,21}{T} - 0,00074338T + 3,99377 \lg T,$$

для V (ж):

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 32,55270 - \frac{29250,5}{T} + 0,00041350T - 6,50413 \lg T,$$

а также значения давления пара в интервале 1300—3000° К и точки кипения ванадия при различных давлениях (табл. 5, 6). Величины давления пара ванадия, рассчитанные Хальтгреном с сотрудниками [60] (табл. 7), находятся в хорошем согласии с расчетом Несмеянова. На основании данных Хальтгрена Кубашевским [360] составлено уравнение

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{26\,900}{T} + 0,33 \lg T - 0,265 \cdot 10^{-3}T + 10,62,$$

пригодное в интервале температур 298° К — T_m .

Наконец, расчет Ма [49] давления пара твердого и жидкого ванадия в интервале 298—3000° К, приведенный ниже в табл. 15, также практически совпадает с данными Несмеянова.

Авторы настоящего справочника рекомендуют для расчетов пользоваться данными Ма.

Таблица 6

ТОЧКИ КИПЕНИЯ ВАНАДИЯ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ,
ПО НЕСМЕЯНОВУ [59]

P , мм рт. ст.	T , °K	P , мм рт. ст.	T , °K
10^{-10}	1292	10^{-3}	1963
10^{-9}	1358	10^{-2}	2123
10^{-8}	1431	10^{-1}	2317
10^{-7}	1513	1	2555
10^{-6}	1604	10	2851
10^{-5}	1708	100	3226
10^{-4}	1826	760	3665

Таблица 7

ТОЧКИ КИПЕНИЯ ВАНАДИЯ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ,
ПО ХАЛЬТГРЕНУ [60]

P , ат	T , °K	P , ат	T , °K
10^{-10}	1500	10^{-4}	2285
10^{-9}	1590	10^{-3}	2515
10^{-8}	1695	10^{-2}	2805
10^{-7}	1810	10^{-1}	3170
10^{-6}	1945	1	3652
10^{-5}	2100		

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость твердого ванадия при глубоких температурах. Теплоемкости ванадия при глубоких (очень низких) температурах посвящено значительное число работ, обзор которых приведен в справочнике Гмелина [15, с. 439]; здесь отмечены лишь две работы, результаты которых представлены в аналитической форме.

Уорлеем и др. [61] измерена теплоемкость образцов ванадия чистой от 99,18 до 99,99% в нормальном и сверхпроводящем состоянии от 1,7 до 5° K. Теплоемкость в нормальном состоянии описывается уравнением

$$C_n = \gamma T + (464/\theta^3) T^3,$$

где $\gamma = 21,1 \cdot 10^{-4}$ кал/(моль·град²) и $\theta = 273^\circ$ K, а в сверхпроводящем

$$C_s = AT + BT^2$$

с постоянными $A = -1,97 \cdot 10^{-3}$ кал/(моль·град²) и $B = 1,69 \times 10^{-3}$ кал/(моль·град³).

Теплоемкость чистого ванадия при 0,8—5,37° K в нормальном состоянии, по данным работы [62], дается уравнением

$$C_n = \gamma T + \alpha T^3,$$

где $\gamma = 2,371 \cdot 10^{-3}$ кал/(моль·град²) и $\alpha = 0,00721 \cdot 10^{-3}$ кал/(моль·град⁴).

Теплоемкость твердого ванадия при низких температурах. Теплоемкость ванадия при низких и умеренных температурах измерялась Андерсоном [63] (табл. 8), а позднее Клузиусом и др. [64] (табл. 9) и Биганским и др. [65] (приведена ниже в табл. 16). Данные последней работы несколько выше [от 0,05 до 0,17 кал/(г·атом·град)] данных Клузиуса и в то же

Таблица 8

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВАНАДИЯ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [63],
кал/(моль·град)

T , °K	C_p	T , °K	C_p
54,2	1,182	135,7	4,248
56,0	1,273	151,0	4,596
59,7	1,469	166,0	4,482
69,7	1,973	185,2	5,143
74,3	2,181	206,7	5,358
80,2	2,441	225,2	5,518
91,5	2,871	254,8	5,666
101,6	3,290	272,1	5,772
110,2	3,564	296,5	5,904
120,3	3,852		

Таблица 9

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВАНАДИЯ,
ПО ДАННЫМ КЛУЗИУСА
С СОТРУДНИКАМИ [64],
кал/(моль·град)

T , °K	C_p	T , °K	C_p
10	0,022	90	2,694
15	0,043	100	3,076
20	0,079	120	3,718
25	0,137	140	4,211
30	0,222	160	4,598
35	0,348	180	4,909
40	0,502	200	5,154
50	0,889	220	5,379
60	1,346	240	5,558
70	1,815	260	5,701
80	2,268	273,2	5,787

время находятся в хорошем согласии с данными Андерсона [63]; в связи с этим данным Биганского отдается предпочтение в справочниках Шика [48, с. 187] и Гмелина [15, с. 443]. В обзоре Ма [49] и справочнике Хальтгрена [60] рекомендуются данные Клузиуса.

Средняя теплоемкость ванадия определялась только в нескольких старых работах: в интервале от комнатной до 100° C $\bar{C}_p = 0,1259$ [66]; 0,120 [67], а в интервале от 0 до 100° C $\bar{C}_p = 0,1153$ кал/(г·град) [68].

Теплоемкость твердого ванадия при умеренных и высоких температурах. Основной работой по теплоемкости твердого ванадия при умеренных и высоких температурах являлась до последнего времени работа Егера и Винстра [69—71], в которой измерения проводились на чистом ванадии в интервале 0—1600° C (табл. 10). Свои результаты авторы аппроксими-

Таблица 10

УДЕЛЬНАЯ И АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВАНАДИЯ,
ПО ЕГЕРУ И ВИНСТРУ [69]

t , °C	C_p , кал/(г·град)	C_p , кал/(моль·град)	t , °C	C_p , кал/(г·град)	C_p , кал/(моль·град)
0	0,1198	6,109	900	0,1521	7,758
100	0,1218	6,214	1000	0,1575	8,035
200	0,1243	6,338	1100	0,1633	8,329
300	0,1271	6,483	1200	0,1694	8,641
400	0,1303	6,648	1300	0,1759	8,970
500	0,1340	6,832	1400	0,1826	9,315
600	0,1379	7,035	1500	0,1897	9,677
700	0,1423	7,258	1600	0,1971	10,054
800	0,1470	7,499			

мировали уравнениями для удельной и атомной теплоемкости ванадия:

$$c_p = 0,119795 + 0,18375 \cdot 10^{-4}t + 0,20457 \cdot 10^{-7}t^2 - 0,108004 \cdot 10^{-11}t^3,$$

$$C_p = 6,10957 + 0,937125 \cdot 10^{-3}t + 0,104331 \cdot 10^{-5}t^2 - 0,550825 \cdot 10^{-10}t^3.$$

В большинстве современных справочников приводятся уравнения теплоемкости, основанные на данных Егера и Винстра. Так, для интервала 298—1699° К Келли [72] предлагает пользоваться линейным уравнением

$$C_p = 5,40 + 2,00 \cdot 10^{-3}T,$$

точность которого 3% (см. также [41]); для интервала 273—2190° К Келли [73] рекомендует уравнение

$$C_p = 4,90 + 2,58 \cdot 10^{-3}T + 0,20 \cdot 10^{-6}T^{-2},$$

точность которого 0,9% (см. также [48, с. 187]).

Из своих данных по энтальпии ванадия в интервале 298—1485° К, которые хорошо согласуются с величинами, рекомендуемыми Келли [73] (расхождение до 5% при 1485° К), Голутвиным и Козловской [74], составлено уравнение

$$C_p = 7,847 + 0,298 \cdot 10^{-3}T - 232 \cdot 843T^{-2}.$$

Значения функций Φ' , рассчитанных по этому уравнению и уравнению Келли, различаются при 2000° К всего на 0,4 э. е.

Высокотемпературная теплоемкость ванадия, кроме того, была измерена Боггсом и Вибелтом¹. Эти данные хорошо согласуются с данными Келли [72], а также с данными Фельдхауза с сотрудниками², характеризующими теплоемкость в интервале 478,8—1893° К. При $T = 1893^\circ \text{К}$ получено значение $C_p = 12,569 \text{ кал/(г-атом} \cdot \text{град)}$, что на 1,4% превышает данные Келли. В связи с этим авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться для металлургических расчетов уравнением Келли [73].

Недавно Кольхааз с сотрудниками [77] измерили атомную теплоемкость ванадия в интервале 400—1800° К (табл. 12). Измерения проводили в атмосфере аргона, образцы имели состав, %: 99,74 V; 0,05 Fe; 0,001 Mg; 0,024 Ni; 0,06 Si; 0,02 C; 0,004 H; 0,08 O и 0,02 N. Результаты этих измерений ниже данных Егера и Винстра, причем до 900° К расхождение составляет около 0,05 $\text{кал/(г-атом} \cdot \text{град)}$, а начиная с 1000 и до 1800° К возрастает от 0,1 до 1,1 $\text{кал/(г-атом} \cdot \text{град)}$. Эти данные не аппроксимированы уравнением и не учтены в основных современных справочниках.

Таблица 11
ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ ВАНАДИЯ. ккал/моль

ΔH_s	$T, ^\circ\text{К}$	Характеристика метода расчета	Год	Автор	Источник
121,95	0	Среднее отклонение $\pm 0,123$	1951	Эдвардс и др.	[56]
120,0	298	Рассчитано из данных [56]	1956	Гриффит	[79]
122,11	—	Из собственных измерений давления пара между 1771 и 1880° К; средняя величина для 99,8% V	1963	Саксер *	
Справочные данные					
119,200	0	—	1952	Россини	[43]
122,7 \pm 0,4	298	—	1955	Бруэр **	
122,75	298	—	1956	Сталл и Зинке	[44]
119,9 \pm 6,0	$T_{\text{пл}}$	—	1959	Ростокер	[82]
121,9 \pm 7,0	298	—			
122,1	0	—	1961	Несмеянов	[59]
122,9	298	—			
123,17 \pm 0,3	298	—	1963	Халтгрэн	[60]
122,37 \pm 0,3	0	—			
122,242	0	—			
123,010 \pm 4,0	298	Расчет по III закону	1966	Шик	[48]

* Sacher R. K. Diss. Ohio State Univ., 1953, p. 53. ** Brewer L. UCRL-2992, 1955, p. 1; N. S. A. № 5079, 1955, p. 9.

Арутюнов¹ измерил атомную теплоемкость ванадия, содержащего, %: 99,72 V; 0,13 Al; 0,09 Si; 0,05 Fe; 0,055 O; 0,04 C; 0,01 N; 0,001 H, методом моделируемого индукционного нагрева:

$T, ^\circ\text{К}$	1000	1200	1400	1600	1800	1900
$C_p, \text{кал/(г-атом} \cdot \text{град)}$	7,6	8,0	8,4	8,8	9,2	9,4

Эти данные содержат систематическую ошибку 4—5% и занимают промежуточное положение между данными Егера и Кольхааза.

В новейшем исследовании Неймарка с сотрудниками [21] истинная теплоемкость ванадия чистотой 99,82% измерялась методом непрерывного нагрева образца в адиабатическом вакуумном калориметре:

$t, ^\circ\text{С}$	20	100	300	500	700	900
$C_p, \text{кал/(г-атом} \cdot \text{град)}$	6,08	6,18	6,46	6,94	7,63	9,00

¹ Арутюнов А. В. Исследование теплопроводности и теплоемкости металлов в области температур 1000—2500° К. Автореферат кандидатской диссертации, МГУ, 1970.

¹ Boggs J., Wiebelt J. At. Energy Comm. Rept. AECU — 4282, 1959.

² Fieldhouse J. B., Lange J. I. WADD TR-60—904, July, 1961.

Сравнение этих данных с данными Егера показывает, что в области 20—500° С согласие очень хорошее. При более высоких температурах данные Неймарка выше, при 900° С расхождение достигает 13,8%. Такого же порядка расхождение и с данными Арутюнова при 900° С. Таким образом, из новейших исследований высокотемпературной теплоемкости ванадия предпочтение следует отдать данным Арутюнова, которые лучше всех согласуются с результатами

Таблица 12 Егера:

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
ВАНАДИЯ, ПО ДАННЫМ
КОЛЬХААЗА И ДР. [77],
кал/(моль·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
320	5,876	1000	7,213
350	6,043	1100	7,404
400	6,186	1200	7,619
450	6,282	1300	7,834
500	6,353	1400	8,025
550	6,401	1500	8,240
600	6,449	1600	8,384
650	6,521	1700	8,479
700	6,592	1750	8,503
800	6,807	1800	8,527
900	6,998		

Теплоемкость жидкого ванадия. Сталлом и Зинке [44] путем сравнения с элементарными хромом и титаном для жидкого ванадия в интервале 2190—3000° К найдена постоянная величина теплоемкости 9,5 кал/(г·атом·град).

Теплоемкость газообразного ванадия. Статистический расчет теплоемкости ванадия в состоянии идеального газа был выполнен Гиллсом с сотрудниками [78] для интервала 10—8000° К (табл. 18). Келли [73] аппроксимировал эти значения следующими уравнениями:

для интервала 298—1200° К с точностью 0,2%

$$C_p = 5,02 + 0,92 \cdot 10^{-3} T + 0,82 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для интервала 1200—3000° К

$$C_p = 5,78 + 0,08 \cdot 10^{-3} T + 0,38 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Теплота плавления. Экспериментальные данные по теплоте плавления ванадия в литературе отсутствуют; по оценке Сталла и Зинке [44], она составляет 4200 ± 1000 кал/г·атом.

Теплота сублимации. Почти все данные по теплоте сублимации ванадия (табл. 11) основаны на единственной экспериментальной работе [56] по определению давления пара ванадия. Величины, рекомендованные в различных справочниках, находятся в хорошем согласии. Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют следующие значения: $\Delta H_{s_0} = 122\,200$ и $\Delta H_{s_{\infty}} = 123\,000$ кал/г·атом.

Теплота испарения. Для стандартной теплоты испарения ванадия в литературе приводятся две близкие величины: $\Delta H_{v_{\infty}} = 106\,000$ [83] и $\Delta H_{v_{\infty}} = 109\,600$ кал/г·атом [44]. Величины теплот возгонки и испарения ванадия при различных температурах, рассчитанные Ма [49] (приведены ниже в табл. 15), близки к величинам, сообщенным в более ранней работе [46] (приведены ниже в табл. 18).

Энтальпия и энтропия ванадия. Изобарные потенциалы фазовых превращений. Функции Φ' и Φ'' . Таблицы термодинамических функций

Энтальпия. В работе Андерсона [63] величины $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$ были вычислены на основании опытной кривой теплоемкости твердого ванадия. Приведенная в работе [63] стандартная энтальпия ванадия $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1122$ кал/г·атом принята в справочнике Сталла и Зинке. Более поздние данные по низкотемпературной теплоемкости [65] (приведены ниже в табл. 16) полностью подтвердили данные Андерсона: для стандартной энтальпии ими получено $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1121,9$ кал/г·атом.

Величины $H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p dT$ были вычислены Егером и

Винстра на основании опытной кривой теплоемкости твердого ванадия при средних и высоких температурах (от 298 до 2100° К) [69—71]. Эти данные, экстраполированные на жидкое состояние до 3000° К, сообщены Эллиотом и Глейзером [46] (приведены ниже в табл. 17).

Статистический расчет энтальпии ванадия в состоянии идеального одноатомного газа выполнен Гиллсом с сотрудниками [78] (см. также [15, с. 446; 46]).

Величины $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ для твердого, жидкого и газообразного ванадия, по данным последних справочных изданий [60, 49], приводятся в табл. 13, 14. В соответствии с рекомендованными уравнениями теплоемкости [73] Келли предлагает следующие уравнения для энтальпии твердого ванадия:

в интервале 298—1699° С с точностью 3% [72]

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 5,40T + 1,00 \cdot 10^{-3} T^2 - 1699;$$

в интервале 273—2190° К с точностью 0,9% [73]

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 4,90T + 1,29 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,20 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтропия. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости ванадия, основанной на данных Андерсона [63] при 54—296,5° К, Сталл и Зинке [44] и Келли [84] рассчитали $S_{298}^\circ = 7,01 \pm 0,1$ э. е. Позднее Клузиус с сотрудниками [64] из своих данных по теплоемкости в интервале 10—273° К вычислили $S_{298}^\circ = 6,85 \pm 0,05$ э. е., а Биганский и Сталинский [65] из данных по теплоемкости при 24—340° К нашли $S_{298}^\circ = 6,88$ э. е. Последняя величина принята в справочнике Шика [48] с погрешностью $\pm 0,05$ э. е.

Таблица 13

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ВАНАДИЯ,
ПО ДАННЫМ [49, 60]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)
400	620	1,79	1900	12 410	13,32
500	1 250	3,19	2000	13 410	13,83
600	1 910	4,38	2100	14 450	14,34
700	2 570	5,41	2190 *	15 400	14,68
800	3 250	6,32	2190	20 450	16,98
900	3 940	7,13	2200	20 550	17,03
1000	4 660	7,89	2400	22 450	17,86
1100	5 400	8,59	2600	24 350	18,62
1200	6 170	9,26	2800	26 250	19,33
1300	6 970	9,90	3000	28 150	19,98
1400	7 800	10,52	3200	30 050	20,59
1500	8 650	11,10	3400	31 950	21,17
1600	9 550	11,68	3600	33 850	21,71
1700	10 470	12,24	3652 **	34 340	21,85
1800	11 430	12,79	3800	35 750	22,23

* Точка плавления. ** Точка кипения.

Таблица 14

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ВАНАДИЯ,
ПО ДАННЫМ [49, 60]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)
400	614	1,776	1800	8 923	10,671
500	1197	3,075	1900	9 509	10,988
600	1775	4,131	2000	10 094	11,288
700	2359	5,031	2100	10 679	11,573
800	2950	5,819	2200	11 264	11,846
900	3548	6,524	2400	12 440	12,357
1000	4150	7,158	2600	13 628	12,832
1100	4754	7,734	2800	14 835	13,279
1200	5357	8,259	3000	16 070	13,705
1300	5959	8,740	3200	17 336	14,114
1400	6558	9,183	3400	18 638	14,509
1500	7154	9,594	3600	19 984	14,893
1600	7746	9,977	3800	21 374	15,269
1700	8336	10,335			

Максимальная величина для энтропии ванадия приводится Рос-сини [43] $S_{298}^\circ = 7,05$ э. е., а минимальная — Хальтгреном [60] $S_{298}^\circ = 6,79 \pm 0,10$ э. е.; последняя рекомендуется также Ма [49]. Наконец, Келли [85], основываясь на данных Андерсона [63] и

приняв во внимание данные по теплоемкости ванадия при глубоких температурах [86, 87], рассчитал $S_{298}^\circ = 7,02 \pm 0,1$ э. е.

Таким образом, в настоящее время имеются небольшие различия в величинах стандартной энтропии ванадия, достигающие 0,2 э. е. В связи с этим для расчетов следует принять среднее из этих значений, т. е. $S_{298}^\circ = 6,9 \pm 0,1$ э. е.

Значения абсолютных энтропий твердого, жидкого и газообразного ванадия в интервале температур до 6000° К будут приведены ниже в табл. 16—18. Для стандартной энтропии газообразного ванадия рассчитано $S_{298}^\circ = 43,545 \div 43,546$ э. е. [43, 48, 49, 60]. Келли [84] приводит округленную величину $S_{298}^\circ = 43,55 \pm 0,01$ э. е.

Энтропия плавления. Поскольку неизвестны опытные данные по теплоте плавления ванадия, энтропия плавления может считаться оценочной:

$$\Delta S_m = \frac{4200}{2190} = 1,92 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

Энтропия испарения. Эдвардс с сотрудниками [56] из своих данных по давлению пара рассчитали для энтропии испарения в точке кипения 3652° К $\Delta S_v = 29,89$ э. е. Принимая для теплоты испарения при 3652° К величину 109 150 кал/г-атом (см. табл. 14), получаем $\Delta S_v = 29,887$ э. е.

Для энтропии сублимации ванадия при средней температуре 1781° К Аккерман и Торн [88] нашли $\Delta S_s = 33,61$ э. е.

Изменение изобарного потенциала при испарении ванадия. На основании термодинамических данных для ванадия, рекомендуемых в справочнике [60], в обзоре Ма [49] были рассчитаны величины изобарного потенциала испарения ванадия в интервале 298—3800° К (табл. 15). С ними неплохо согласуются данные более ранней работы [46], приведенные ниже в табл. 18. Для металлургических расчетов следует предпочесть значения $\Delta G_{s,v}^\circ$ из табл. 15.

Функции Φ' и Φ'' и таблицы термодинамических функций.

Значения функции $\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ для твердого, жидкого и газообразного ванадия приведены в табл. 17, 18; значения функции $\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$, по данным справочника [46], приведены в табл. 19.

Таблицы термодинамических функций ванадия были составлены Биганским и Сталинским [65] на основании собственных данных по низкотемпературным теплоемкостям (табл. 16); Эллиотом и Глейзером [46] для твердого и жидкого ванадия (табл. 17) на основании данных по теплоемкости Егера и Винстра [69—71] и для газообразного ванадия (табл. 18) на основании расчетов Гиллса с сотрудниками [78]. Аналогичные таблицы Шика [48] содержат практически совпадающие величины.

Таблица 15

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИСПАРЕНИЯ
И ДАВЛЕНИЕ ПАРА ВАНАДИЯ, ПО ДАННЫМ МА [49]

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	123 150	112 200	$5,60 \cdot 10^{-83}$	1900	120 250	54 850	$4,91 \cdot 10^{-7}$
400	123 150	108 450	$5,50 \cdot 10^{-60}$	2000	119 850	51 400	$2,40 \cdot 10^{-6}$
500	123 100	104 800	$1,56 \cdot 10^{-46}$	2100	119 400	48 000	$1,01 \cdot 10^{-5}$
600	123 050	101 150	$1,45 \cdot 10^{-37}$	2190 *	119 000	44 700	$3,44 \cdot 10^{-5}$
700	122 950	97 500	$3,65 \cdot 10^{-31}$	2190	113 950	44 700	$3,44 \cdot 10^{-5}$
800	122 850	93 850	$2,29 \cdot 10^{-26}$	2200	113 900	44 400	$3,87 \cdot 10^{-5}$
900	122 750	90 250	$1,22 \cdot 10^{-22}$	2400	113 150	38 150	$3,36 \cdot 10^{-4}$
1000	122 650	86 650	$1,17 \cdot 10^{-19}$	2600	112 450	31 900	$2,08 \cdot 10^{-3}$
1100	122 500	83 050	$3,21 \cdot 10^{-17}$	2800	111 750	25 750	$9,75 \cdot 10^{-3}$
1200	122 350	79 450	$3,39 \cdot 10^{-15}$	3000	111 100	19 650	$3,71 \cdot 10^{-3}$
1300	122 150	75 900	$1,75 \cdot 10^{-13}$	3200	110 450	13 550	$1,19 \cdot 10^{-1}$
1400	121 950	72 350	$5,12 \cdot 10^{-12}$	3400	109 850	7 550	$3,29 \cdot 10^{-1}$
1500	121 700	68 800	$9,48 \cdot 10^{-11}$	3600	109 300	1 550	$8,07 \cdot 10^{-1}$
1600	121 400	65 250	$1,22 \cdot 10^{-9}$	3652 **	109 150	0 000	1,00
1700	121 050	61 750	$1,14 \cdot 10^{-8}$	3800	108 800	-4 450	1,80
1800	120 650	58 300	$8,32 \cdot 10^{-8}$				

* Точка плавления. ** Точка кипения.

Таблица 16

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО ВАНАДИЯ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ,
ПО ДАННЫМ БИГАНСКОГО И СТАЛИНСКОГО [65]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(моль·град)	S_T° кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(моль·град)	S_T° кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/моль
25	0,085	0,02	0,60	160	4,76	3,50	361,0
30	0,177	0,04	1,26	180	5,07	4,08	459,4
35	0,300	0,07	2,44	200	5,32	4,62	563,5
40	0,452	0,11	4,33	220	5,52	5,14	671,9
50	0,852	0,25	10,71	240	5,56	5,62	783,8
60	1,320	0,44	21,57	260	5,76	6,08	898,1
80	2,435	0,98	59,59	280	5,87	6,51	1014,4
100	3,23	1,61	116,6	298,16	5,97	6,88	1121,9
120	3,85	2,25	187,6	320	6,09	7,30	1253,5
140	4,35	2,89	269,7	340	6,20	7,67	1376,6

Таблица 17

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ВАНАДИЯ,
ПО ДАННЫМ ЭЛЛИОТА И ГЛЕЙЗЕРА [46],
ОСНОВАННЫМ НА ДАННЫХ ЕГЕРА И ВИНСТРА [69, 71], $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1122 \text{ кал/моль}$

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	C_p° кал/(моль·град)	S_T° кал/(моль·град)	Φ_T'' кал/(моль·град)
298	0	5,91	7,01	7,01
300	11	5,92	7,05	7,02
400	620	6,23	8,78	7,23
500	1 254	6,43	10,19	7,69
600	1 910	6,58	11,38	8,20
700	2 570	6,70	12,41	8,74
800	3 250	6,85	13,31	9,25
900	3 940	7,05	14,13	9,76
1000	4 660	7,30	14,89	10,23
1100	5 400	7,55	15,59	10,69
1200	6 170	7,83	16,26	11,12
1300	6 970	8,12	16,90	11,54
1400	7 800	8,43	17,52	11,95
1500	8 660	8,74	18,11	12,34
1600	9 560	9,05	18,68	12,70
1700	10 490	9,36	19,24	13,07
1800	11 450	9,68	19,78	13,42
1900	12 440	9,98	20,31	13,76
2000	13 450	10,26	20,83	14,10
2100	14 500	10,51	21,34	14,44
2200	19 700	9,50	23,75	14,80
2300	20 650	9,50	24,17	15,20
2400	21 600	9,50	24,57	15,57
2500	22 550	9,50	24,96	15,94
2600	23 500	9,50	25,33	16,30
2700	24 450	9,50	25,69	16,64
2800	25 400	9,50	26,04	16,97
2900	26 350	9,50	26,37	17,29
3000	27 300	9,50	26,39	17,59

Таблица 18

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 ВАНАДИЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА

($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1890$ кал/моль), ПО ДАННЫМ [46]

$T, ^{\circ}\text{K}$	C_p° кал/(моль·град)	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ кал/моль	S_T° кал/(моль·град)	Φ_T° кал/(моль·град)	ΔH_f° кал/моль	ΔG_f° кал/моль	$\lg K_p$
298	6,22	0	43,55	43,55	122 750	118 560	-81,996
300	6,21	12	43,58	43,54	122 751	117 920	-81,447
400	5,89	615	45,32	43,79	122 745	108 129	-59,083
500	5,78	1 197	46,62	44,23	122 643	104 478	-45,670
600	5,80	1 775	47,68	44,73	122 615	100 835	-36,732
700	5,88	2 359	48,58	45,21	122 539	97 220	-30,335
800	5,95	2 951	49,36	45,68	122 451	93 611	-25,575
900	6,00	3 548	50,07	46,13	122 358	90 012	-21,859
1000	6,03	4 150	50,70	46,55	122 240	86 430	-18,891
1100	6,04	4 754	51,28	46,96	122 104	82 845	-16,461
1200	6,03	5 357	51,80	47,34	121 937	79 289	-14,441
1300	6,00	5 959	52,28	47,70	121 739	75 745	-12,735
1400	5,97	6 558	52,73	48,05	121 508	72 214	-11,274
1500	5,94	7 154	53,14	48,38	121 254	68 709	-10,011
1600	5,91	7 746	53,52	48,68	120 946	65 202	-8,095
1700	5,89	8 386	53,88	48,98	120 616	61 728	-7,935
1800	5,87	8 924	54,22	49,27	120 244	58 270	-7,074
1900	5,85	9 510	54,53	49,53	119 850	54 851	-6,038
2000	5,85	10 095	54,83	49,79	119 435	51 455	-6,632
2100	5,85	10 679	55,12	50,04	118 979	48 041	-4,999
2200	5,86	11 264	55,39	50,27	114 314	44 706	-4,441
2300	5,88	11 851	55,65	50,50	113 951	41 547	-3,947
2400	5,90	12 440	55,90	50,72	113 590	38 398	-3,496
2500	5,94	13 032	56,14	50,93	113 232	35 282	-3,084
2600	5,98	13 628	56,38	51,14	112 878	32 148	-2,702
2700	6,04	14 229	56,60	51,33	112 529	29 072	-2,353
2800	6,10	14 836	56,82	51,53	112 186	26 002	-2,029
2900	6,17	15 449	57,04	51,72	111 849	22 906	-1,726
3000	6,24	16 070	57,25	51,90	111 520	19 840	-1,445
4000 *	7,31	22 818	59,20	58,50	—	—	—
5000 *	8,53	30 744	60,96	54,81	—	—	—
6000 *	9,52	39 804	62,60	55,97	—	—	—

* Значения термодинамических функций при этих температурах взяты из работ [78].

Таблица 19

ФУНКЦИЯ Φ_T' ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО ВАНАДИЯ,
 ПО ЭЛЛИОТУ И ГЛЕЙЗЕРУ [46], кал/(моль·град)

$T, ^{\circ}\text{K}$	$-(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$	$T, ^{\circ}\text{K}$	$-(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$	$T, ^{\circ}\text{K}$	$-(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$	$T, ^{\circ}\text{K}$	$-(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$
298,16	37,216	1500	47,123	3000	51,277	6000	55,661
500	40,457	2000	48,853	4000	53,021	7000	56,764
1000	44,674	2500	50,187	5000	54,434	8000	57,773

§ 2. СИСТЕМА V—O

Система V—O замечательна обилием химических соединений (на сегодня их известно 11), большинство из которых являются фазами переменного состава. Поэтому, в виде исключения, здесь приводятся некоторые важнейшие свойства этой системы.

Методами рентгеноструктурного анализа диаграмма состояния V—O исследована вплоть до границы, отвечающей составу V_2O_5 ; условно ее принято делить на две части: V—VO и VO— V_2O_5 .

В области V—VO Стрингером [89] установлены следующие границы существования фаз: α -твердый раствор кислорода в ванадии ($VO_{0,01}$), β -($VO_{0,18}$ — $VO_{0,33}$) и γ -фазы ($VO_{0,53}$). Границей этой области является соединение VO или δ -фаза с областью гомогенности от $VO_{0,85}$ до $VO_{1,24}$.

В области VO— V_2O_5 Андерсон [90] обнаружил следующие дискретные фазы: $VO_{1,5}$ или V_2O_3 (ζ -фаза), $VO_{1,87}$ или V_3O_5 (η -фаза) и область гомологической серии фаз V_nO_{2n-1} с $4 \leq n \leq 8$: $VO_{1,75}$ или V_4O_7 (θ_4 -фаза), $VO_{1,80}$ или V_5O_9 (θ_5 -фаза), $VO_{1,84}$ или V_6O_{11} (θ_6 -фаза), $V_{1,86}$ или V_7O_{13} (θ_7 -фаза), $VO_{1,87}$ или V_8O_{15} (θ_8 -фаза), VO_2 (θ -фаза), $VO_{2,17}$ или V_6O_{13} (χ -фаза) и от $VO_{2,47}$ до $VO_{2,5}$ или V_2O_5 (λ -фаза). Кроме того, ниже 900°C предполагается существование фазы ϵ , соответствующей $VO_{1,27}$ [91].

Кристаллическая структура α -твердый раствор системы V—O имеет объемноцентрированную кубическую решетку, постоянные которой с ростом содержания кислорода в сплаве от 0,039 до 6,4% (ат.) увеличиваются от 3,0255 до 3,0512 Å [92]. Это положение подтверждается также работами [7, 93, 94]. β -твердый раствор системы V—O имеет упорядоченную объемноцентрированную тетрагональную решетку, постоянная которой c , а также отношение c/a увеличиваются с повышением содержания кислорода. Постоянная решетки a при этом уменьшается [95, 96]. Так, согласно данным Гуревича и Ормонта [93], при повышении содержания кислорода от $VO_{0,18}$ до $VO_{0,28}$ постоянные решетки β -фазы изменяются: a — от 2,984 до 2,937 и c — от 3,257 до 3,516 кХ.

Структурные данные для соединений VO , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 , V_6O_{13} и V_2O_5 приводятся далее в соответствующих разделах. Для остальных пяти окислов в интервале $\text{VO}_{1,75}$ — $\text{VO}_{1,87}$ Андерсоном и Янбергом [97] определена триклинная структура со следующими параметрами (Å) и углами (град.):

	a	b	c	α	β	γ
$\text{VO}_{1,75} (\text{V}_5\text{O}_7)$	5,51	7,01	12,92	96,2	95,2	109,2
$\text{VO}_{1,80} (\text{V}_5\text{O}_8)$	5,47	6,99	8,72	97,5	112,4	109,0
$\text{VO}_{1,83} (\text{V}_5\text{O}_{13})$	5,44	6,99	23,66	98,5	120,9	108,9
$\text{VO}_{1,86} (\text{V}_7\text{O}_{13})$	5,43	7,00	15,16	98,9	125,5	108,9
$\text{VO}_{1,87} (\text{V}_8\text{O}_{15})$	5,43	6,99	37,08	99,0	128,5	109,0

Плотность. Плотность различных сплавов в системе V — V_2O_5 , по данным пикнометрических измерений, приведена в табл. 20.

Таблица 20

ПЛОТНОСТЬ В СИСТЕМЕ V — O , ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ, г/см^3

Окисел	D_4^{25} *	Окисел	D^{**} [99]	Окисел	D^{20} [100]
$\text{VO}_{0,19}$	5,768	$\text{VO}_{2,00}$	4,3	$\text{VO}_{0,064}$	6,11
$\text{VO}_{0,9}$	5,367	$\text{VO}_{2,09}$	4,2	$\text{VO}_{0,13}$	6,14
$\text{VO}_{1,0}$	5,321	$\text{VO}_{2,23}$	3,8	$\text{VO}_{0,21}$	6,10
$\text{VO}_{1,14}$	5,091	$\text{VO}_{2,25}$	3,6	$\text{VO}_{0,29}$	6,06
$\text{VO}_{1,49}$	4,821	$\text{VO}_{2,38}$	3,7	$\text{VO}_{0,39}$	6,05
$\text{VO}_{1,54}$	4,779	$\text{VO}_{2,50}$	3,3	$\text{VO}_{0,59}$	5,88
$\text{VO}_{1,76}$	4,669			$\text{VO}_{0,77}$	5,94
$\text{VO}_{2,02}$	4,654				
$\text{VO}_{2,29}$	3,807				

* Findus H. Diss. Hannover., 1930, S. 12. ** Данные этой работы, по-видимому, относятся к обычной температуре.

Температура плавления. Температура плавления сплавов в системе V — O с повышением содержания кислорода непрерывно возрастает в области V — V_2O_3 [94]. Температура плавления $\text{VO}_{2,4-2,45}$ равна 630°C , $\text{VO}_{2,1-2,25}$ 660°C , а $\text{VO}_{2,05}$ 720°C [101]. При исследовании системы V_2O_3 — V_2O_5 было установлено [102], что V_2O_5 плавится при 685°C и образует с соединением V_6O_{13} ($\text{V}_{12}\text{O}_{26}$) эвтектику с температурой плавления 663°C .

Теплота образования. Из калориметрических определений теплоты сжигания ванадия Морозовой и Егером [100] вычислены стандартные теплоты образования окислов ванадия различного состава (табл. 21). Данные Вольфа и Ария [103], приведенные в той же таблице, находятся с ними в хорошем согласии.

Графики для теплоты и изобарного потенциала образования окислов в системе V — O при 2000°K , по расчетам Ма и Келли [104], приведены в сводке Стрингера [89].

В настоящем справочнике будут подробно рассмотрены свойства только шести наиболее важных окислов ванадия: VO , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 , V_6O_{13} и V_2O_5 .

Таблица 21
ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ ВАНАДИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА.
ккал/моль

Окисел	$-\Delta H_{293}^\circ$ [100]	Окисел	$-\Delta H_{293}^\circ$ [100]	Окисел	$-\Delta H^\circ$ * [103]
$\text{VO}_{0,064}$	$7,8 \pm 0,8$	$\text{VO}_{0,770}$	$80,4 \pm 0,8$	$\text{VO}_{1,047}$	$108,0 \pm 0,5$
$\text{VO}_{0,110}$	$13,0 \pm 1,0$	$\text{VO}_{0,870}$	$92,5 \pm 0,2$	$\text{VO}_{1,094}$	$110,9 \pm 0,7$
$\text{VO}_{0,206}$	$24,3 \pm 1,0$	$\text{VO}_{0,982}$	$101,8 \pm 0,2$	$\text{VO}_{1,188}$	$119,6 \pm 0,6$
$\text{VO}_{0,288}$	$34,4 \pm 0,5$	$\text{VO}_{1,142}$	$117,8 \pm 0,5$	$\text{VO}_{1,230}$	$124,3 \pm 0,6$
$\text{VO}_{0,388}$	$41,6 \pm 0,2$	$\text{VO}_{2,50}$	186,5	$\text{VO}_{1,280}$	$131,8 \pm 0,6$
$\text{VO}_{0,430}$	46,8			$\text{VO}_{1,322}$	134 ± 2
$\text{VO}_{0,473}$	$53,3 \pm 0,1$			$\text{VO}_{1,509}$	150 ± 2
$\text{VO}_{0,505}$	$55,6 \pm 0,7$				
$\text{VO}_{0,588}$	$61,9 \pm 0,4$				

* Данные получены, по-видимому, при обычной температуре

§ 3. МОНООКИСЬ ВАНАДИЯ VO ($M = 66,940$)

Этот окисел ванадия (δ -фаза в системе V — O), известный под названием двуокись ванадия (в старой литературе ему приписывалась формула V_2O_4), не имеет точной стехиометрии будучи гомогенным в широком интервале составов (от 22 до 29% O).

Область гомогенности, кристаллическая структура, плотность, температура плавления и давление насыщенного пара

Область гомогенности. Из табл. 22 видно, что разные авторы дают различные, но близкие между собой пределы для области гомогенности δ -фазы. В настоящее время принимается [110, с. 20] интервал от $\text{VO}_{0,85}$ до $\text{VO}_{1,24}$.

Таблица 22

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ VO (δ -ФАЗА)

Область гомогенности	Температура приготовления окислов, $^\circ\text{C}$	Год	Автор	Литературный источник
$\text{VO}_{0,9}$ — $\text{VO}_{1,3}$	1450—1600	1942—1943	Клемм и Гримм	[105]
$\text{VO}_{0,75}$ — $\text{VO}_{1,20}$	1173°K	1954	Андерсон	[90]
$\text{VO}_{0,8}$ — $\text{VO}_{1,20}$	1173°K	1954	Шёнберг	[106], см. также [93, 107]
$\text{VO}_{0,86}$ — $\text{VO}_{1,27}$	1600	1959	Вольф и Ария	[103]
$\text{VO}_{0,86}$ — $\text{VO}_{1,27}$	1873	1959	Вольф и др.	[108]
$\text{VO}_{0,92}$ — $\text{VO}_{1,24}$	1073			
$\text{VO}_{0,89}$ — $\text{VO}_{1,20}$	1073	1960	Вестман и Нордмарк	[91]
$\text{VO}_{0,86}$ — $\text{VO}_{1,25}$	—	1962	Богданова и Ария	[109]

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура. В пределах области гомогенности VO кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке типа NaCl [94], пространственная группа $O_h^5-Fm\bar{3}m$ с $Z = 4$ [111]. Постоянная решетки a монооксида ванадия увеличивается с повышением содержания кислорода. При составе, отвечающем стехиометрии, $a = 4,093 \text{ \AA}$ [106]. Стрингер [89] обработал все литературные данные по кристаллографии монооксида ванадия и нашел две линейные зависимости постоянной решетки от концентрации кислорода в области гомогенности δ -фазы:

а) $VO_{0,85}-VO_{1,24}$ $a = 4,025 \div 4,135 \text{ \AA}$;

б) $VO_{0,8}-VO_{1,2}$ $a = 4,031 \div 4,128 \text{ \AA}$.

Данные отдельных работ представлены в табл. 23.

Таблица 23

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ δ -ФАЗЫ VO В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Область гомогенности	$a, \text{ \AA}$	Год	Автор	Литературный источник
$VO_{0,75}-VO_{1,20}$	4,043—4,128	1954	Андерсон	[90]
$VO_{0,8}-VO_{1,20}$	4,042—4,126	1954	Шёнберг	[106]
$VO_{0,8}-VO_{1,2}$	4,08—4,13 kX	1958	Гуревич и Ормонт	[112]
$VO_{0,89}-VO_{2,20}$	4,062—4,125	1960	Вестман и Нордмарк	[91]
$VO_{0,85}-VO_{1,23}$	$4,016 \pm 0,002 \div$ $\div 4,122 \pm 0,001 \text{ kX}$	1961	Гельд и др.	[113]

Плотность. Величины плотности монооксида ванадия в интервале области гомогенности, полученные различными авторами, представлены в табл. 24.

Температура плавления. Надежных данных по температуре плавления VO нет. Согласно Гласснеру и Уиксу [41], точка плавления VO 2350° K . Гмелин [110, с. 28] указывает, что это значение является ненадежным. В справочнике Вола [117] приводится величина 1900° C , а в справочнике Кубашевского [45] 1700° C , причем при этой температуре VO должен разлагаться по перитектической реакции [110].

Давление насыщенного пара. Имеется единственная работа Берковица и сотрудников [118] по измерению давления пара над твердым VO масс-спектрометрически в интервале $1680-1950^\circ \text{ K}$. Их данные описываются уравнением

$$\lg P(\text{atm}) = -\frac{26820}{T} + 8,022.$$

Рассчитанные по этому уравнению значения P приведены в табл. 25. В этой же работе указано, что наряду с молекулами VO в паровой

Таблица 24

ПЛОТНОСТЬ МОНООКИСИ ВАНАДИЯ $d, \text{ г/см}^3$

Оксид	<i>d</i>	Год	Автор	Литературный источник
<i>Пикнометрическое определение</i>				
VO _{0,9}	5,367	1930	Финдус	[98]
VO _{1,0}	5,321 *			
VO _{1,11}	5,091			
—	5,5 **	1952	Франдсен	[114]
VO _{1,00}	5,45	1959	Вольф и др.	[108]
VO _{0,751}	5,68	1960	Гельд и др.	[107]
VO _{0,99}	5,58			
VO _{1,11}	5,40			
VO _{1,23}	5,30			
<i>Рентгенографическое определение</i>				
VO _{1,00}	6,61	1959	Толкачев и Козина	[115]
VO _{0,75} —VO _{0,85}	5,58	1960	Гельд и др.	[107]
VO _{0,99}	6,64			
VO _{1,11}	5,97			
VO _{1,23}	5,42			

• Получено интерполяцией. ** Ванадий чистоты 99,68%.

* Получено интерполяцией. ** Ванадий чистоты 99,68%.

Таблица 25

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА VO [30]

$T, ^\circ \text{K}$	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ \text{K}$	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ \text{K}$	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ \text{K}$	$P, \text{ ат}$
298,15	$1,49 \cdot 10^{-82}$	800	$3,14 \cdot 10^{-28}$	1200	$4,71 \cdot 10^{-15}$	1700	$1,76 \cdot 10^{-8}$
400	$9,38 \cdot 10^{-60}$	900	$1,79 \cdot 10^{-22}$	1300	$2,47 \cdot 10^{-13}$	1800	$1,32 \cdot 10^{-7}$
500	$2,41 \cdot 10^{-46}$	1000	$1,59 \cdot 10^{-19}$	1400	$7,31 \cdot 10^{-12}$	1900	$8,05 \cdot 10^{-7}$
600	$1,71 \cdot 10^{-37}$	1100	$4,37 \cdot 10^{-17}$	1500	$1,38 \cdot 10^{-10}$	1950	$1,86 \cdot 10^{-6}$
700	$4,78 \cdot 10^{-31}$			1600	$1,82 \cdot 10^{-9}$		

фазе наблюдались также молекулы VO_2 и V, и приведены следующие значения парциальных давлений VO над твердым окислом: при 1872° K $1,55 \cdot 10^{-6} \text{ ат}$, а при 1873° K $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ ат}$.

Бруэр [119] приводит для температуры кипения VO значение $3400 \pm 500^\circ \text{ K}$.

Теплоемкость, теплота испарения.
Энтальпия, энтропия и функция Φ

Теплоемкость. Тодд и Боннингсон [120] измерили теплоемкость твердой монооксида ванадия в интервале $54-297^\circ \text{ K}$ (табл. 26). В этих данных между $168,04$ и $191,30^\circ \text{ K}$ наблюдается незначительный максимум.

Таблица 26

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ VO,
ПО ТОДДУ И БОННИНГСОНУ [120], кал/(моль·град)

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
54,97	1,061	94,98	3,055	155,95	6,306	266,70	10,17
63,11	1,429	114,72	4,122	206,39	8,373	286,34	10,64
72,87	1,904	135,95	5,262	226,13	9,054	298,16	(10,86) *
80,49	2,298			245,79	9,636		

* Получена интерполяцией.

Величины мольной теплоемкости VO, полученные интерполяцией в работе Келли и Кинга [85]:

T°, K	10	25	50	100	150	200	298,15
C _p , кал/(моль·град)	0,00	0,12	0,84	3,34	5,96	8,10	10,86

Для стандартной теплоемкости при 25° С Ауэром (см. [121]) найдено 10,85 кал/(моль·град). Из данных по энтальпии [122] для температурной зависимости мольной теплоемкости VO Келли [73] составил уравнение в интервале температур 298—2000° К:

$$C_p = 11,32 + 3,22 \cdot 10^{-3} T - 1,26 \cdot 10^{-5} T^2.$$

В интервале 298—1700° К точность этого уравнения $\pm 1,2\%$ [45]. Это же уравнение рекомендуют Уикс и Блок [41].

Кроме того, в работе [123] установлено, что средняя теплоемкость окислов, лежащих в пределах области гомогенности VO_{1,00}—VO_{1,27}, в интервале 293—1048° К является линейной функцией индекса при кислороде в их формуле.

Для теплоемкости газообразного VO Келли [73] составил уравнение

$$C_p = 8,20 + 0,42 \cdot 10^{-3} T - 0,90 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Теплота плавления. По оценке Гласснера теплота плавления VO составляет $\sim 13\,000$ кал/моль, в работе [41] приводится близкое значение: 15 000 кал/моль.

Теплота испарения. По оценкам авторов работ [41, 116], теплота испарения VO составляет 70 000 кал/моль.

Теплота сублимации. Бруэр [119] приводит для стандартной теплоты сублимации VO $\Delta H_{s, 298}^\circ = 133\,900$ кал/моль. Измерением парциального давления пара VO над твердым VO в работе [118] рассчитана средняя величина 135 300 кал/моль и для нулевой теплоты $\Delta H_{s, 0}^\circ = 129\,400$ кал/моль. В справочнике [46] принимается $\Delta H_{s, 0}^\circ = 133\,000$ кал/моль.

Энтальпия. Из данных работы [122] по энтальпии VO в интервале 394—1700° К Келли получено уравнение [73]

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 11,32 \cdot T + 1,61 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,26 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 3941,$$

точность которого в интервале 298—2000° К составляет 0,3%. Значения энтальпии, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. 27. В работе [123] указывается на различие в энтальпии окислов от VO_{1,00} до VO_{1,233} для температур 293—1050° К.

Таблица 27

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ VO (ТВ.), ПО КЕЛЛИ [73]

T, °K	H _T [°] - H ₂₉₈ [°] , кал/моль	S _T [°] - S ₂₉₈ [°] , кал/(моль·град)	ΔH _T [°] , кал/моль	ΔG _T [°] , кал/моль
298,15	0	—	—103 200	—96 650
400	1 160	3,34	—103 000	—94 400
500	2 380	6,06	—102 800	—92 300
600	3 640	8,35	—102 550	—90 200
700	4 940	10,36	—102 300	—88 200
800	6 280	12,15	—102 050	—86 200
900	7 660	13,77	—101 750	—84 200
1000	9 090	15,28	—101 450	—82 250
1100	10 560	16,68	—101 150	—80 350
1200	12 070	17,99	—100 850	—78 500
1300	13 610	19,22	—100 550	—76 650
1400	15 170	20,38	—100 250	—74 800
1500	16 760	21,48	—99 950	—73 000
1600	18 370	22,52	—99 650	—71 250
1700	20 000	23,50	—99 400	—69 450
1800	21 650	24,45	—99 150	—67 700
1900	23 320	25,35	—98 900	—65 950
2000	25 010	26,22	—98 650	—64 250

Энтальпия газообразного VO в интервале 298—2000° К с точностью 0,4% охвачена уравнением Келли [73]

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8,20 T + 0,21 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,90 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 2766,$$

которому соответствуют данные табл. 28.

Энтропия. Из данных работы [120] по теплоемкости VO, измеренной в интервале 52—298° К с использованием для экстраполяции к 0° К среднего значения функции Дебая (398/T), рассчитана стандартная энтропия VO:

$$S_{298}^\circ = 9,3 \pm 0,2 \text{ э. е.}$$

Это же значение рекомендуется в справочниках Келли и Кинга [85], Кубашевского и Эванса [45], [360] и Ландольт-Бернштейна [121]. На основании данных [120] и [82] Келли [73] составлена таблица приращения энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ (см. табл. 27).

Таблица 28

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ VO (г), ПО КЕЛЛИ [73]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)
400	765	2,20	1300	8 350	12,02
500	1550	3,96	1400	9 225	12,67
600	2360	5,43	1500	10 100	13,28
700	3190	6,71	1600	10 980	13,85
800	4030	7,83	1700	11 860	14,38
900	4880	8,83	1800	12 750	14,39
1000	5740	9,74	1900	13 620	15,36
1100	6605	10,56	2000	14 520	15,82
1200	7475	11,32			

Стандартная энтропия газообразного VO рассчитана Келли [84] по спектроскопическим данным $S_{298}^\circ = 54,47 \pm 0,10$ э. е., а приращение энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ приводится в работе [73] (см. табл. 28).

Энтропия плавления и испарения. Ввиду неопределенности данных о температурах и теплотах плавления и испарения оценки соответствующих энтропий проводить затруднительно.

Функция Φ . Значения функции $\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ для VO (тв) на основании данных [73] и [120] были рассчитаны Бруэром и Розенблаттом [124] при 1500 ($\Phi^\circ = 19,6$ э. е.) и 2000° K ($\Phi^\circ = 23,0$ э. е.) для газообразного VO в работе¹ рассчитано:

$T, ^\circ\text{K}$	298	1000	1500	2000	2500	3000
Φ_T° , э. е.	49,77	60,10	63,54	66,10	68,06	69,70

Энергия диссоциации, теплота и изобарный потенциал образования VO

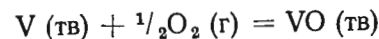
Энергия диссоциации. Из масс-спектрометрических данных Берковицем и др. [118] рассчитано для энергии диссоциации молекул VO $D_0 = 6,4 \pm 0,2$ эв. Киллингбеком² из термохимических данных получена близкая величина $D_{298} = 142\,000 \pm 11\,000$ кал/моль, или 6,2 эв. По расчетам Гейдона [127] и Бруэра [119],

$$D_0 = 126\,000 \pm 23\,000 \text{ кал/моль (5,5 эв).}$$

Величины Берковица и Киллингбека хорошо согласуются с величиной Маханты [128] 6,38 эв, полученной спектроскопически. В работе [129] в предположении Σ -основного состояния молекулы VO получено $D_0 = 4,81$ эв.

Наиболее надежной из рассмотренных следует считать масс-спектрометрическую величину $6,4 \pm 0,2$ эв ввиду ее хорошего согласия со спектроскопической.

Теплота образования. Реакция образования монооксида ванадия



протекает экзотермически. В табл. 29 приведены результаты определения стандартной теплоты образования VO различными методами. Следует отметить, что в старых работах [130, 131] были получены

Таблица 29

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ VO, кал/моль

$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
Для VO (тв)					
110 000	—	Из равновесия реакции восстановления VO (тв) углеродом	1919	Слейд и Хайгсон	[130]
116 738	108 050	Из равновесия водяного пара над V и V-окисная фаза	1933	Кобайаши	[131]
105 500	—	При 18° C	1951	Аллен и др.	[132]
101 000 ± 300	—	Из теплоты реакции восстановления V ₂ O ₃ углеродом	1953	Шварц	[133]
102 100	—	Калориметрический	1957	Самсонов	[134]
102 000 ± 1 000	—	Калориметрический	1959	Вольф и Ария	[103]
Величины, рекомендованные в справочнике					
100 000	—	—	1952	Россини	[43]
98 000 ± 5 000	91 000	Принимается $\Delta S_f^\circ = -22,200$ э. е.	1953	Бруэр	[119]
102 000 ± 400	—	—	1958	Кубашевский и Эванс	[45]
100 000 ± 5 000	93 500 ± 5 000	—	1960	Эллиот и Глейзер	[46]
98 000 ± 5 000	—	—	1961	Ауэр	[113]
103 900	96 650	—	1961	Ма и Келли	[104]
103 190 ± 210	96 650	Принято по [104]	1966	Ма	[49]
103 000 ± 3 000	—	—	1967	Кубашевский и др.	[360]
Для VO (г)					
—52 000	—	$\Delta H_0^\circ = 51\,000$	1952	Россини	[43]
—52 000 ± 20 000	—45 000 ± 20 000	—	1960	Эллиот и Глейзер	[46]
—33 500 ± 5 000	—27 600 ± 5 000	ΔH_0° рассчитано в нашем справочнике			

¹ Brewer L., Chendrasekharaiah M. S. UCRL — 8713, 1959, p. 1.

² Killingbeck S. Diss. Univ. of Kansas, Ph. D., 1964.

заниженные значения. В настоящее время для металлургических расчетов следует пользоваться $\Delta H^\circ_f_{298} = -103\,200$ кал/моль, рекомендуемой в справочниках Ма и Келли [104, 49]. Значения $\Delta H^\circ_f_T$, по данным [104], представлены в табл. 27. Несколько отличные величины приведены Кулиным [135] и в справочнике [46] (табл. 30). Предпочтительнее пользоваться величинами Ма и Келли [104] (см. табл. 27).

Таблица 30

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРДОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ VO, ПО ЭЛЛИОТУ И ГЛЕЙЗЕРУ [46],
кал/моль

T, °K	ΔH°_T		ΔG°_T	
	VO (тв)	VO (г)	VO (тв)	VO (г)
298,15	-100 000 ± 5 000	52 000 ± 20 000	-93 500 ± 5 000	45 000 ± 20 000
400	-100 000	52 000	-91 000	43 000
500	-99 500	51 500	-89 000	40 500
600	-99 500	51 500	-87 000	38 500
700	-99 000	51 000	-85 000	36 500
800	-99 000	51 000	-83 000	34 500
900	-98 500	50 500	-81 000	32 000
1000	-98 500	50 500	-79 000	30 000
1100	-98 000	50 000	-77 000	28 000
1200	-97 500	50 000	-75 000	26 000
1300	-97 500	49 500	-73 000	24 000
1400	-97 000	49 000	-71 500	22 500
1500	-96 500	48 500	-69 500	20 500
1600	-96 500	48 000	-67 500	18 500
1700	-96 000	47 500	-66 000	16 500
1800	-96 000	47 000	-64 000	15 000
1900	-95 500	46 500	-62 500	13 000
2000	-95 500	46 000	-60 500	11 500
2100	-95 000	45 500	-58 500	9 500
2185	-95 000	45 000	-56 800	7 800
2185	-99 200	41 000	-56 800	7 800
2200	-99 100	41 000	-56 500	7 600
2300	-98 500	40 500	-54 600	6 100
2400	-98 500	40 000	-52 600	4 600
2500	-98 000	39 500	-50 700	3 000
2600	-98 000	39 000	-48 700	1 500
2700	-97 500	39 000	-46 800	-0
2800	-97 500	38 500	-44 800	-1 500
2900	-97 000	38 000	-42 900	-3 000
3000	-97 000	37 500	-41 000	-4 500

Уравнение для теплоты образования VO (тв) в интервале 298—1700° K составлено Уиксом и Блоком [41]:

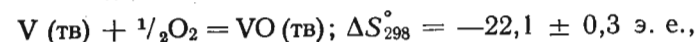
$$\Delta H^\circ_f_T = -99\,100 + 2,34T + 0,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,06 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_f_{298} = -98\,015 \text{ кал/моль.}$$

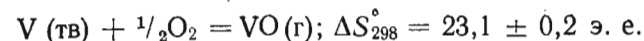
Используя рекомендованную в настоящем справочнике величину $\Delta H^\circ_f_{298}$ для VO (тв), следует заменить первый член этого уравнения на величину -104 285. Данные о зависимости $\Delta H^\circ_f_T$ для VO_x от стехиометрии приводятся в работе [103] (см. табл. 21).

Теплота образования газообразного VO $\Delta H^\circ_f_{298}$ составляет 52 000 кал/моль, по данным Россини [43]. В справочнике [46] этой величине приписывается точность ± 20 000 кал/моль. Из принятых в настоящем справочнике значений D_{298} для VO (г) и $\Delta H^\circ_f_{298}$ для V (г) и O получаем для стандартной теплоты образования VO (г) $\Delta H^\circ_f_{298} = 36\,000 \pm 10\,000$ кал/моль. Значения $\Delta H^\circ_f_T$ для VO (г), по данным справочника [46], приведены в табл. 30.

Энтропия образования. Бруэр [119] приводит для энтропии образования VO (тв) $\Delta S^\circ_f_{298} = -22,2$ э. е. Из рекомендованных в настоящем справочнике величин S°_{298} для V (тв) и VO (тв, г) и значения $S^\circ_{298} = 49,0$ э. е. для O₂ [136] получим для реакции



а для реакции



Изобарный потенциал образования (см. табл. 29). Авторы настоящего справочника рекомендуют для расчетов пользоваться величиной $\Delta G^\circ_f_{298} = -96\,650$ кал/моль, принятой в справочниках [104, 49].

Величины $\Delta G^\circ_f_T$, рассчитанные Ма и Келли [104], в интервале 298—2000° K, приведены в табл. 27. Несколько отличные величины приведены в справочнике [46] (см. табл. 30). Следует пользоваться данными табл. 27.

Уравнение для $\Delta G^\circ_f_T$ образования VO (тв) составлено Уиксом и Блоком [41]:

$$\Delta G^\circ_f_T = -99\,100 - 2,34T \lg T - 0,36 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 0,53 \cdot 10^5 T^{-1} + 38,64T;$$

$$\Delta G^\circ_f_{298} = -91\,409 \text{ кал/моль.}$$

Чтобы привести это уравнение в соответствие с принятой величиной ΔG°_{298} , необходимо первый член в уравнении заменить на величину -104 285. Соответствующее линейное уравнение Кубашевского [360]

$$\Delta G^\circ_f_T = -102\,950 + 17,95T \quad (900-1800^\circ \text{ K})$$

имеет точность ± 3000 кал/моль. Для вычисления константы равновесия реакции образования VO (тв) следует пользоваться данными табл. 27; вычисленные по ним величины приводятся в табл. 31.

Таблица 31

ДАННЫЕ ПО РАВНОВЕСИЮ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ VO (ТВ)
 $V(\text{ТВ}) + \frac{1}{2}O_2(\text{Г}) = VO(\text{ТВ})$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

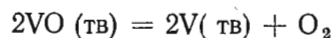
Температура		$\Delta G^\circ_f T$, кал/моль	$\lg K_p$	$\lg P_{O_2}$	P_{O_2} , ат
°К	°С				
298,16	25	—96 650	70,838	—141,676	$2,11 \cdot 10^{-142}$
700	427	—88 200	27,535	—55,070	$8,51 \cdot 10^{-56}$
1000	727	—82 250	17,974	—35,948	$1,13 \cdot 10^{-36}$
1500	1227	—73 000	10,635	—21,270	$5,37 \cdot 10^{-22}$
2000	1727	—64 250	7,020	—14,040	$9,12 \cdot 10^{-15}$
2500	2227	—50 700 *	4,432	—8,864	$1,36 \cdot 10^{-9}$
3000	2727	—41 000 *	2,986	—5,973	$1,06 \cdot 10^{-5}$

* Величины $\Delta G^\circ_f T$ взяты из табл. 30.

Значение стандартного изобарного потенциала образования газообразного VO приводится лишь в справочнике [46] (см. табл. 29): $\Delta G^\circ_f T_{298} = 45\,000 \pm 20\,000$ кал/моль. Из рекомендованных в настоящем справочнике величин $\Delta H^\circ_f T_{298}$ и $\Delta S^\circ_f T_{298}$ получаем для VO (г) $\Delta G^\circ_f T_{298} = 29\,100$ кал/моль. Значения $\Delta G^\circ_f T$, рассчитанные для широкого интервала температур [46], приведены в табл. 30. Данные этой таблицы завышены на 16 000 кал/моль; используя их, необходимо учитывать эту поправку.

Термическая диссоциация VO

Реакция диссоциации монооксида ванадия



является высоко эндотермичной и имеет положительную свободную энергию в интервале от 298 до 2000° К. Теплота, изобарный потенциал и равновесное давление диссоциации монооксида ванадия, по расчетам Ма [49], приведены в табл. 32.

Таблица 32

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
 РЕАКЦИИ $2VO(\text{ТВ}) = 2V(\text{ТВ}) + O_2$

T, °К	ΔH°_T кал/моль	ΔG°_T кал/моль	P, ат	T, °К	ΔH°_T кал/моль	ΔG°_T кал/моль	P, ат
298,15	206 400	193 250	$2,17 \cdot 10^{-142}$	1000	202 950	164 550	$1,10 \cdot 10^{-38}$
400	206 000	188 850	$6,65 \cdot 10^{-104}$	1200	201 700	157 000	$2,55 \cdot 10^{-29}$
500	205 600	184 600	$2,05 \cdot 10^{-81}$	1400	200 500	149 650	$4,39 \cdot 10^{-24}$
600	205 150	180 450	$1,88 \cdot 10^{-66}$	1600	199 300	142 500	$3,44 \cdot 10^{-20}$
700	204 650	176 400	$8,55 \cdot 10^{-56}$	1800	198 300	135 450	$3,59 \cdot 10^{-17}$
800	204 100	172 350	$8,20 \cdot 10^{-48}$	2000	197 350	128 550	$9,00 \cdot 10^{-15}$
900	203 550	168 400	$1,26 \cdot 10^{-41}$				

§ 4. ТРЕХОКИСЬ ВАНАДИЯ V_2O_3 ($M = 149,881_0$)

Кристаллографические исследования (например, [90]) дают один довольно узкий интервал для области гомогенности V_2O_3 (ξ-фазы в системе V—O). Согласно некоторым предположениям, ширина этой области от $VO_{1,4}$ до $VO_{1,7}$ (см., например, [93, 112]). Однако в более поздних работах [107, 137] эти предположения не подтвердились. Рентгеноструктурные исследования Гельда с сотрудниками [107] указывают на стабильную область гомогенности от $VO_{1,44}$ до $VO_{1,6}$.

Полиморфизм, кристаллическая структура, плотность, температура плавления, давление насыщенного пара, температура кипения

Полиморфизм. Для V_2O_3 между ~150 и 190° К наблюдаются аномалии коэффициента термического расширения, теплоемкости, магнитной проницаемости, электропроводности, спектров поглощения, а также картины рассеяния нейтронов [110, с. 33; 138], что может быть связано с фазовым превращением. Экстремумы на соответствующих кривых в точности совпадают со стехиометрическим составом [110]. Ниже температуры этого превращения T_n , V_2O_3 находится только в моноклинной форме, выше — в ромбоэдрической. Из аномалии температурной зависимости теплоемкости Андерсон [63] определил $T_n = 168,8^\circ$ К, а также теплоту и энтропию этого превращения. Считается, однако, что в указанной области от 150 до 190° К V_2O_3 находится в мартенситном состоянии и в связи с этим точка превращения T_n имеет временную и температурную зависимость. С ростом давления P значение T_n изменяется по уравнению [139]

$$dT_n/dP = (-4,1 \pm 0,3) 10^{-3} \text{ град/бар.}$$

По мнению Годенау [140], временная зависимость расширяет температурную область, на которую распространяется превращение; оно наблюдается до 200—250° К и связано с изменением симметрии решетки [110, с. 34, 42]. Температура этого перехода — T_n .

Кристаллическая структура. Ниже температуры T_n , V_2O_3 имеет моноклинную структуру [141, 142], выше — ромбоэдрическую, типа корунда D_{3d}^6 , согласно данным [143, 144, 98]. Пространственная группа $R\bar{3}c - D_{3d}^6$, $Z = 2$ [144]. Ромбоэдрические кристаллы V_2O_3 имеют дитригонально-скаленоэдрическую форму [143]. Параметры решетки ромбоэдрической модификации приведены в табл. 33.

Рентгенограммы порошка и монокристаллы V_2O_3 показывают, что при охлаждении от комнатной температуры до температуры $t_n \sim -145^\circ$ С происходит расширение элементарной гексагональной ячейки по оси c с коэффициентом $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и сжатие по оси a с коэффициентом $22,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [141].

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ РОМБООДРИЧЕСКОЙ V_2O_3
(СЪЕМКА В КАМЕРЕ ДЕБАЯ—ШЕРРЕРА)

Таблица 33

Ромбодрическое индирование		Гексагональное индирование			Условия съемки	Год	Литературный источник
a	α	a	c	c/a			
$5,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$53^\circ 49'$	$4,95 \text{ \AA}$	$13,95 \text{ \AA}$	2,826	Си-излучение	1928	[143]
$5,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$53^\circ 53'$	—	—	—	—	1952	[144]
$5,467 \text{ \AA}$	$53^\circ 74'$	—	—	—	СтК α -излучение	1954	[90]
—	—	$4,94 \text{ \AA}$	$14,03 \text{ \AA}$	2,84	СтК α -излучение*	1955	[145]
—	—	$4,939 \text{ \AA}$	$14,00 \text{ \AA}$	—	Ст-излучение	1957	[93]
—	—	$4,952 \text{ \AA}$	$14,002 \text{ \AA}$	2,828	Монокристалл	1960	[146]
—	—	$4,92 \text{ \AA}$	$13,92 \text{ \AA}$	—	МоК α -излучение	1962	[147]
—	—	—	—	—	Измерено при 150° K	1964	[142]

* Указывается область гомогенности $VO_{1,4} - VO_{1,7}$; никаких изменений a и c с изменением концентрации кислорода.

Моноклинная модификация V_2O_3 , устойчивая при температуре ниже T_n , имеет параметры: $a = 8,57$; $b = 4,98$; $c = 13,88 \text{ \AA}$; $\beta = 91,6^\circ$ [141]. По данным Миноуры и Нагасаки [142], при 144° K и 1 ат $a = 8,62$; $b = 4,98$; $c = 14,08 \text{ \AA}$; $\beta = 92,4^\circ$.

Плотность. Данные различных авторов по плотности V_2O_3 приведены в табл. 34. Предпочтение следует отдать данным Гельда с сотрудниками [146], поскольку они получили наиболее близкие значения плотности при пикнометрических и рентгенографических измерениях.

Таблица 34

ПЛОТНОСТЬ V_2O_3 , г/см^3

d	Метод	Автор	Год	Литературный источник
4,870	Пикнометрический, при 18° C	Прандтль и Блейер	1910	[148]
4,720	Пикнометрический	Ведкин и др.	1912	[149]
5,04	Рентгенографический	Захариясен	1928	[143]
4,821	Пикнометрический, при 25° C	Финдус	1930	[98]
4,843	» » 22° C	Андерсон	1936	[63]
4,88	Пикнометрический	Гельд и др.	1960	[146]
4,99	Рентгенографический			

Температура плавления. Путем сжигания NH_4VO_3 в струе H_2 при 900° C в вольфрамовой печи для температуры плавления V_2O_3 было получено 2240° C [150]; в справочнике [43] рекомендуется 2250° C , или 1977° K . Близкие величины получены также в работах [116, 119, 151, 152], Кубашевский предлагает принимать $T_{пл} > 2000^\circ \text{ C}$.

Давление насыщенного пара. Масс-спектрометрическое исследование испарения V_2O_3 при $1500 - 1800^\circ \text{ K}$ [118] указывает на возможное диспропорционирование V_2O_3 . На отсутствие сублимации указывают также Шукарев с сотрудниками [153]. Данные по давлению насыщенного пара V_2O_3 в литературе отсутствуют (см. п. «Теплота сублимации»).

Температура кипения. V_2O_3 кипит с разложением при $3300 \pm 300^\circ \text{ K}$ [116, 119]. По другим сведениям [151], температура кипения равна 3000° K .

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения.
Энтальпия и энтропия. Функция Φ'

Теплоемкость. Экспериментальные данные по теплоемкости V_2O_3 получены лишь при низких и средних температурах. Измерения Андерсона [63] выполнены в интервале $57 - 287^\circ \text{ K}$ с V_2O_3 чистотой 99,5% (табл. 35). Между 160 и 170° K им установлена аномалия теплоемкости в форме одиночного пика при $168,8^\circ \text{ K}$ (точка T_n), а между 180 и 190° K наблюдался минимум теплоемкости. Лишь ниже 150° K теплоемкость может быть представлена в функции температуры уравнением

$$C_p = D (275) T^{-1} + 4E (551) T^{-1},$$

где D и E — соответственно функции Дебая и Эйнштейна.

Величины низкотемпературной теплоемкости V_2O_3 , рекомендуемые Келли [84] и Ма [49]:

$T, ^\circ \text{ K}$	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p, \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$	(0,03)	(0,34)	(1,86)	6,86	14,58	19,27	24,67

Таблица 35

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ V_2O_3 , ПО АНДЕРСОНУ [63],
 $\text{кал/(град} \cdot \text{моль)}$

$T, ^\circ \text{ K}$	C_p	$T, ^\circ \text{ K}$	C_p	$T, ^\circ \text{ K}$	C_p	$T, ^\circ \text{ K}$	C_p
56,9	2,355	153,2	15,11	169,2	81,03	193,9	18,84
78,4	4,235	161,0	19,53	170,9	53,69	213,8	20,34
113,5	8,698	164,7	28,00	178,2	21,89	234,7	21,70
132,4	11,42	166,6	44,53	182,0	19,30	251,3	22,85
145,7	13,54	168,4	72,79	187,9	18,56	287,2	24,41

Эти значения получены на основе данных Андерсона [63], а величины, приведенные в скобках,—экстраполяцией сглаженных значений Андерсона.

Позднее Джеффри и Линд [154] измерили теплоемкости порошкообразного V_2O_3 в интервале 70—300°С электроадиабатически (табл. 36). При этом обнаружена аномалия теплоемкости при 112°С в виде выступающего максимума, который трудно объяснить. Вторая аномалия наблюдается между 258 и 260°С (по-видимому, точка T_{n2}) при этом C_p проходит сначала через высокий максимум, затем через минимум и снова возрастает. Измерения величин C_p в области двух максимумов не отличаются хорошей воспроизводимостью.

Таблица 36

ТЕПЛОЕМКОСТЬ V_2O_3 ПРИ ОБЫЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [154],
кал/(град·моль)

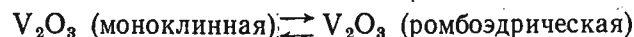
$t, ^\circ\text{C}$	C_p	$t, ^\circ\text{C}$	C_p	$t, ^\circ\text{C}$	C_p	$t, ^\circ\text{C}$	C_p
70	28,3	140	27,2	240	25,0	265	21,5
100	28,7	160	26,8	250	25,0	270	21,7
110	28,8	190	25,7	258—260	Максимум	290	22,8
120	28,4	220	25,0			300	23,4

Уравнение для высокотемпературной теплоемкости V_2O_3 получено Келли [73] на основании данных по энтальпии Кука [155]:

$$C_p = 29,35 + 4,76 \cdot 10^{-3}T - 5,42 \cdot 10^5 T^{-2}$$

(точность $\pm 1,5\%$, интервал 298—1800°К). То же уравнение приводится в справочнике Уикса и Блока [41]. Значение стандартной теплоемкости V_2O_3 , согласно Келли [72] и Россини [43], $C_{p298} = 24,83$ кал/(моль·град). В настоящее время принимается $C_{p298} = 24,67$ кал/(моль·град) [49].

Теплота превращения. Теплота перехода



при $T_{n1} = 168,8^\circ\text{K}$ $\Delta H_{tr} = 692,2 \pm 2,4$ кал/моль. Это значение вычислено Андерсоном [63] из температурной зависимости теплоемкости.

Теплота плавления. Теплота плавления V_2O_3 приводится только Гласснером¹: $\Delta H_m = 24\,000$ кал/моль. Метод ее вычисления неизвестен.

Теплота сублимации. По старым данным [156], при нагревании до температуры белого каления распада V_2O_3 не происходит. При термодинамическом исследовании реакции между V и O_2 в условиях глубокого вакуума при 25—1400°С заметного разложе-

ния V_2O_3 на V и O_2 также не обнаружено [157]. При повышении температуры до 1500—1800°С масс-спектрометрически обнаружено [118] появление в паре заметного количества VO и незначительных количеств VO_2 и V, что объясняется авторами диспропорционированием V_2O_3 . Для теплоты сублимации V_2O_3 рассчитано $\Delta H_s = 111\,000 \pm 2000$ кал/моль.

Механизм сублимации V_2O_3 остается, однако, еще неясным. Из энергетических соображений Шукарев с сотрудниками [153] предполагают, что происходит не сублимация, а образование VO (тв) из твердого V_2O_3 с последующим испарением VO. Из измерений давления пара над V_2O_3 и смесью V_2O_3 — $VO_{1,27}$ в молибденовом тигле при 1900—2200°К Киллингбеком¹ получено для теплоты сублимации 131 000 кал/моль. В работе [158] проведено также масс-спектрометрическое исследование состава пара над окислом V_2O_3 , помещенным в вольфрамовый и титановый тигли, при этом никакого взаимодействия с материалом тигля не было обнаружено и подтвердились данные о составе пара, полученные ранее Берковицем с сотрудниками [118].

Энтальпия. Опытные данные по энтальпии V_2O_3 получены Куком [155] в интервале 369—1760°К, а позднее отдельные средние величины в интервале 455—1048°К измерены Яковлевой и Красиловой [123]. Данные работы [123] хорошо согласуются с результатами Кука (табл. 37), на которых основана таблица изменения энтальпии, рекомендуемая Келли [73] и Ма [49] (табл. 38). Эти величины охвачены уравнением

$$H_T - H_{298}^\circ = 29,35T + 2,38 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,42 \cdot 10^5 T^{-1} - 10\,780,$$

(точность 0,6%, интервал 298—1800°К).

Энтропия. На основании собственных измерений теплоемкости в интервале 56—288°К Андерсон [63] вычислил для стандартной энтропии V_2O_3 (тв) $S_{298}^\circ = 23,5 \pm 0,3$ э. е. Экстраполяция теплоемкости ниже 56,20°К вносит в эту величину $S_{56}^\circ = 1,03$ э. е. Указанное значение стандартной энтропии рекомендуется в справочниках Келли [85] и Кубашевского [45]. В справочнике Россини [43]

Таблица 37

ЭНТАЛЬПИЯ V_2O_3 , ИЗМЕРЕННАЯ КУКОМ [155], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
369,1	1 845	707,7	11 940	1021,7	22 060	1441,4	36 425
478,8	5 000	775,5	14 115	1122,8	25 410	1552,4	40 715
569,1	7 695	831,8	15 940	1223,3	28 730	1650,2	44 420
676,3	10 985	929,3	19 120	1331,3	32 415	1760	48 800

¹ См. сноску на стр. 30.

¹ Glassner A. ANL—5750, 1957, Tab. 11.

Таблица 38

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_3 (тв), ПО МА [49]

T°, K	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	0	0,00	291 300	272 350
400	2 720	7,83	290 900	265 900
500	5 590	14,23	290 400	259 700
600	8 600	19,72	289 800	253 800
700	11 700	24,49	289 200	247 650
800	14 870	28,72	288 600	241 750
900	18 100	32,53	288 000	235 950
1000	21 370	35,97	287 400	230 200
1100	24 660	39,11	286 850	224 500
1200	27 960	41,98	286 350	218 850
1300	31 360	44,70	285 800	213 250
1400	34 940	47,35	285 200	207 700
1500	38 670	49,92	284 500	202 200
1600	42 480	52,38	283 800	196 750
1700	46 370	54,73	283 050	191 300
1800	50 350	57,01	282 300	185 900
1900	54 410	59,20	281 550	180 550
2000	58 550	61,33	280 800	175 250

без достаточных оснований приводится уточнение величины $S_{298}^\circ = 23,58$ э. е.

Изменение энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$, рассчитанное из данных по энтальпии Кука [155] в справочнике Келли [73] и Ма [49], приведено в табл. 38.

Энтропия превращения. Из данных по теплоемкости Андерсоном [63] рассчитана энтропия превращения V_2O_3 при $T_{n1} = 168,8^\circ K$ $\Delta S_{tr}^\circ = 4,08$ э. е.

Энтропия плавления и испарения. Ввиду отсутствия достоверных данных о температуре и теплотах плавления и испарения расчет соответствующих энтропий будет ненадежен.

Функции Φ'' . В литературе отсутствуют данные по функции Φ'' или Φ' для V_2O_3 . Значения функции Φ'' могут быть рассчитаны из данных табл. 38 по формуле

$$\Phi_T^\circ = -\frac{H_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} + S_T^\circ$$

для любой из приведенных в таблице температур, используя принятое в справочнике значение S_{298}° для V_2O_3 .

Ввиду недостаточности термодинамических данных в современных справочниках отсутствуют таблицы термодинамических функций V_2O_3 .

Теплота, энтропия и изобарный потенциал
образования V_2O_3

Теплота и изобарный потенциал образования. Реакция образования V_2O_3 из элементов $2V$ (тв) + $3/2 O_2 = V_2O_3$ (тв) протекает экзотермически. Сводка стандартных величин ΔH_f° и ΔG_f° для этой реакции, полученных разными авторами, приведена в табл. 39. Как видно из таблицы, большинство современных данных хорошо согласуется между собой. Наиболее точные значения получены в работе Ма и Келли [104] и приняты в спра-

Таблица 39

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_3 (тв),
кал/моль

$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
$302\,000 \pm 10\,000$	—	При окислении ванадия; калориметрический	1914	Руфф и Фридрих	[159]
$302\,000 \pm 10\,000$	—	При $18^\circ C$	1932	Шварц	[160]
$322\,812$	298 796	Из равновесия водяного пара над системами $V-VO$ и $VO-V_2O_3$	1933	Кобайаши	[131]
—	299 280	Из равновесия реакции $V_2O_4 + CO = V_2O_3 + CO_2$	1934	Спенсер и Джагетис	[161]
—	282 900	Расчет	1936	Андерсон	[63]
$296\,000 \pm 2\,000$	—	При $20^\circ C$; калориметрический	1940	Симонсен и Улих	[162]
$296\,000 \pm 2\,000$	—	—	1948	Ричардсон, Джеффс	[163]
—	276 900	$\Delta G_{1873}^\circ = -186\,400$, расчет	1950	Поляков, Самарин	[164]
$299\,400 \pm 7\,000$	—	Расчет, оценка	1951	Аллен и др.	[132]
$300\,000 \pm 4\,000$	—	Калориметрический	1959	Вольф и Ария	[103]
$291\,300 \pm 400$	272 350	Сжиганием V_2O_3 в кислороде до V_2O_4 и V_2O_5 ; калориметрический	1961	Ма и Келли	[104]
Данные, приводимые в справочниках					
315 000	$294\,000 \pm 17\,000$	—	1942	Томпсон	[165]
290 000	271 000	$\Delta H_0^\circ = -288\,860$	1952	Россини	[43]
296 100	276 000	—	1953	Бруэр	[119]
290 000	—	—	1961	Ландольт-Бернштейн	[121]
$291\,290 \pm 380$	272 350	Принято по [104]	1966	Ма	[49]
$293\,000 \pm 7\,000$	—	—	1967	Кубашевский	[360]

вочнике Ма [49]. Эти значения также хорошо согласуются с рекомендованными ранее Россини, Кубашевским и в справочнике Ландольт-Бернштейна.

Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться для металлургических расчетов величинами Ма и Келли [104]: $\Delta H^\circ f_{298} = -291\,300 \pm 400$ и $\Delta G^\circ f_{298} = -272\,350$ кал/моль, а для $\Delta H^\circ f_T$ и $\Delta G^\circ f_T$ — данными табл. 38, полученными на основании тех же величин [49]. В настоящее время эти данные следует считать наиболее надежными. Величины, рассчитанные Кулиным [135] (см. [46]), отличаются в среднем на 5000 кал/моль и могут быть использованы для температур выше 2000° К с соответствующей поправкой (табл. 40).

Т а б л и ц а 40

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_3 (тв),
ккал/моль, по [135] и [46] (точность $\pm 6,0$ ккал/моль)

$T, ^\circ K$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$	$T, ^\circ K$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$
298,15	296,0	277,0	1800	287,0	189,5
400	295,5	270,5	1900	286,5	184,5
500	295,0	264,0	2000	285,5	179,0
600	294,5	258,0	2100	285,0	173,5
700	294,0	252,0	2185	280,0	169,0
800	293,5	246,0	2185	288,5	169,0
900	292,5	240,0	2200	288,5	168,0
1000	292,0	234,5	2300	288,0	162,5
1100	291,5	228,5	2400	287,5	157,0
1200	291,0	223,0	2500	287,0	152,0
1300	290,5	217,5	2600	286,0	148,5
1400	290,0	211,5	2700	285,5	141,0
1500	289,0	206,0	2800	285,0	135,5
1600	288,5	200,5	2900	284,0	130,0
1700	287,5	195,0	3000	283,5	124,5

Отдельные величины были рассчитаны Эпштейном [110, с. 35]: $\Delta G^\circ f_{773} = -271\,700$ и $\Delta G^\circ f_{1273} = -246\,800$ кал/моль и Поляковым и Самариним [164]: $\Delta G^\circ f_{1873} = -186\,400$ кал/моль.

Уравнения для $\Delta H^\circ f_T$ и $\Delta G^\circ f_T$, по старым данным, приведены Томпсоном [165] для 273—1993° К:

$$\Delta H^\circ f_T = -315\,000 - 1,03T - 0,277 \cdot 10^{-3}T^2 + 128,5T^{1/2};$$

$$\Delta G^\circ f_T = -315\,000 + 1,03T \ln T + 0,277 \cdot 10^{-3}T^2 + 257T^{1/2} + 53,37T;$$

$$\Delta H^\circ f_{298} = -313\,112; \quad \Delta G^\circ f_{298} = -296\,095 \text{ кал/моль.}$$

По современным данным, уравнения составлены Уиксом и Блоком [41] для интервала 298—1800° К:

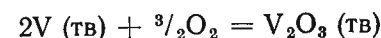
$$\Delta H^\circ f_T = -299\,900 + 7,81T - 0,37 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,82 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta G^\circ f_T = -299\,900 - 7,81T \ln T + 0,37 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,41 \cdot 10^5 T^{-1} + 118,8T;$$

$$\Delta H^\circ f_{298} = -295\,990, \quad \Delta G^\circ f_{298} = -276\,860 \text{ кал/моль.}$$

Чтобы скорректировать эти уравнения с принятыми в этом справочнике величинами $\Delta H^\circ f_{298}$ и $\Delta G^\circ f_{298}$ для V_2O_3 , достаточно заменить в них первый член на величину $-295\,300$.

Э н т р о п и я о б р а з о в а н и я. По уравнению

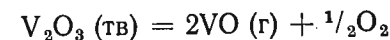


из стандартных энтропий, рекомендуемых в этом справочнике, $\Delta S^\circ f_{298} = -63,8 \pm 0,5$ э. е.; близкое значение сообщает Томпсон [165]: $\Delta S^\circ f_{298} = -64,04$ э. е. Из приведенных выше уравнений для $\Delta H^\circ f_T$ и $\Delta G^\circ f_T$ получаем

$$\Delta S^\circ f_T = -111,0 + 7,81T - 0,74 \cdot 10^{-3}T + 2,41 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta S^\circ f_{298} = -64,0 \text{ э. е.}$$

Т е р м и ч е с к а я д и с с о ц и а ц и я V_2O_3 . Из масс-спектрометрических данных Дровартом [166] рассчитано по II закону для реакции диссоциативного испарения

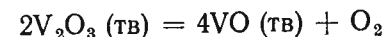


$$\Delta H^\circ_0 = 374000 \pm 4000 \text{ кал/моль.}$$

Из рекомендованных в настоящем справочнике величин получаем

$$\Delta H^\circ_{298} = 363\,300 \pm 10\,000, \quad \Delta G^\circ_{298} = 330\,550 \text{ кал/моль.}$$

Диссоциация трехокси ванадия по реакции



с образованием низшего окисла ванадия является термодинамически более выгодной. Эта реакция, однако, высоко эндотермична и имеет положительную свободную энергию в интервале 298—2000° К. Теплота, изобарный потенциал и равновесное давление диссоциации трехокси ванадия, по расчетам Ма [49], приведены в табл. 41.

Таблица 41
ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
ДЛЯ РЕАКЦИИ $2V_2O_5(тв) = 4VO(тв) + O_2$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, ат$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, ат$
298,15	169 800	158 150	$1,20 \cdot 10^{-116}$	1000	168 900	131 300	$2,01 \cdot 10^{-29}$
400	169 750	154 150	$6,05 \cdot 10^{-85}$	1200	169 300	123 750	$2,91 \cdot 10^{-23}$
500	169 600	150 250	$2,14 \cdot 10^{-66}$	1400	169 450	116 100	$7,52 \cdot 10^{-19}$
600	169 400	146 450	$4,56 \cdot 10^{-54}$	1600	168 950	108 500	$1,51 \cdot 10^{-15}$
700	169 200	142 550	$3,10 \cdot 10^{-45}$	1800	168 050	100 950	$5,52 \cdot 10^{-13}$
800	169 000	138 800	$1,22 \cdot 10^{-38}$	2000	166 900	93 550	$6,00 \cdot 10^{-11}$
900	168 850	135 050	$1,60 \cdot 10^{-33}$				

§ 5. ОКИСЕЛ ВАНАДИЯ V_2O_5 ($M = 232,821_2$)

V_2O_5 ($VO_{1,67}$ или η -фаза в системе V—O) кристаллизуется в моноклинной структуре, пространственная группа C_2^4 —Ce, $Z = 4$ [90]. Средние значения постоянных решетки: $a = 9,983$; $b = 5,031$; $c = 9,835$ Å; $\beta = 138,80^\circ$.

Плотность V_2O_5 , определенная пикнометрически 4,6, рентгенографически 4,75 г/см³ [167].

Температура плавления V_2O_5 составляет $\sim 2100^\circ$ К; при кипении V_2O_5 разлагается [110, с. 49].

Стандартная энтропия V_2O_5 оценена Гласснером¹: $S_{298}^0 = 32$ э. е.

Стандартная теплота образования V_2O_5 , по оценке Бруэра [119], составляет $< 93\,500$ кал/моль.

§ 6. ДВУОКИСЬ ВАНАДИЯ VO_2 ($M = 82,940_6$)

Исследование физических свойств двуокиси ванадия (θ -фазы в системе V—O) дает одну очень узкую область гомогенности [90]. Некоторые авторы используют эквивалентное обозначение V_2O_4 .

Полиморфизм, кристаллическая структура, плотность, коэффициент термического расширения, температуры плавления и кипения

Полиморфизм. Ниже $\sim 70^\circ$ С VO_2 находится в α -модификации с моноклинной симметрией, выше — в β -модификации, имеющей структуру типа рутила (TiO_2). На полиморфное превращение при $\sim 70^\circ$ С указывает также аномалия в изменении физических свойств VO_2 [110, с. 54]. Согласно же Рудольфу и др. [168], в точке перехода не происходит никакого изменения в структуре решетки.

¹ См. сноску на стр. 30.

Аномалии термических, дилатометрических, электрических и магнитных свойств VO_2 указывают на еще одно превращение при $\sim 150^\circ$ С [110, с. 54; 169].

Кристаллическая структура α - VO_2 кристаллизуется в моноклинной решетке типа искаженного рутила $C4$, пространственная группа C_2^5 — $P2_1/C$; $Z = 4VO_2$ [90] и соответствует, таким образом, идеальной форме решетки типа MoO_2 [170]. При переходе в β -модификацию происходит смещение атомов кислорода [119]. Параметры α - VO_2 : $a = 5,743$; $b = 4,517$; $c = 5,375$ Å; $\beta = 122,61^\circ$ [90]; по Тейлору [111]: $a = 5,739$; $b = 4,518$; $c = 5,346$ Å; $\beta = 122,18^\circ$; согласно Миномура [142]: $a = 5,77$; $b = 4,50$; $c = 5,39$ Å; $\beta = 122^\circ 16'$. При тетрагональном индцировании с $Z = 2VO_2$: $a = 4,54 \pm 0,02$; $c = 2,88 \pm 0,02$ кХ; $c/a = 0,633$ [144]. Переход от тетрагонального к моноклинному индцированию осуществляется по соотношениям: $a_\mu = 2c$; $b_\mu = a$; $c_\mu = a - c$.

Для β -модификации VO_2 : $a = 4,530 \pm 0,009$; $c = 2,869 \pm 0,009$ Å [110, с. 54] по Тейлору [111]: $a = 4,55$; $c = 2,89$ Å.

Из исследований температурной зависимости постоянной решетки между 340 и 550° К определено [171]:

$$1/a \cdot (da/dT) = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1};$$

$$1/c \cdot (dc/dT) = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1};$$

при 357° К $a = 4,556$; $c = 2,854$ Å.

Плотность. Данные различных авторов приведены в табл. 42.

Термическое расширение. Миномура и Нагасаки [142] определили коэффициент термического расширения VO_2 при 340° К $\alpha = -1,0 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Из температурной зависимости коэффициента линейного расширения VO_2 вытекает заметное увеличение

Таблица 42

плотность VO_2			
$d, \text{ г/см}^3$	Год	Автор	Литературный источник
Пикнометрическое определение			
4,399	1912	Ведекинд и Хорст	[149]
4,260	1936	Андерсон	[63]
4,400	1947	Кук	[155]
4,654	1949	Инслей и др.	[152]
4,800	1960	Гельд и др.	[146]
Рентгенографическое определение			
4,650	1956	Андерсон	[172]
4,670	1960	Гельд и др.	[146]

объема при превращении $\alpha \rightarrow \beta$ при T_n (см. стр. 45), откуда следует, что при температурах ниже 64°C $\alpha = 6,4 \cdot 10^{-6}$, а выше $17,1 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [173]. Средняя величина в интервале $30\text{--}450^\circ\text{C}$ $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [174].

Температура превращения. В интервале от 65 до 75°C VO_2 имеет не очень резко выраженную точку перехода, которая соответствует $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфному превращению, относящемуся к фазовым переходам первого рода. Температура перехода T_n снижается с ростом давления по уравнению:

$$dT/dP = -4,6 \cdot 10^{-4} \text{ град/бар} \text{ [110, с. 54].}$$

В современных справочниках [46, 49] принимается $T_n = 345^\circ\text{K}$, или 72°C . Из аномалии физических свойств (см. с. 45) следует, что при -150°C VO_2 имеет второй переход, который не сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты [169].

Температура плавления. Сводка литературных данных приведена в табл. 43. В настоящее время для температуры плавления VO_2 принимается 1818°K , или 1545°C [46, 49].

Таблица 43
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ VO_2

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	Год	Автор	Литературный источник
1910	1637	1925	Фридрих, Ситтиг	[175]
1818	1545	1947	Кук	[155]
1910	1637	1949	Инслей и др.	[152]
1815	1542	1952	Россини	[43]
1818 ± 30	1545	1953	Бруэр	[119]
1815	1542	1961	Ауэр	(см. [121])
1913	1640	1962	Бруэр	[176]
1818	1545	1960, 1966	Эллиот и др., Ма	[46, 49]

Температура кипения. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о давлении насыщенного пара VO_2 , данные по температуре кипения могут считаться лишь оценочными. Согласно Бруэру [119], VO_2 кипит с разложением при $3000 \pm 300^\circ\text{K}$. В справочнике [121] приводится 2700°K ; по оценке Гласнера [116], $T_b = 3500^\circ\text{K}$.

Теплоемкость, теплота плавления и испарения. Энтальпия и энтропия. Функция Φ''

Теплоемкость. Мольная теплоемкость V_2O_4 между 61 и 279°K обнаруживает лишь плавное изменение с температурой (табл. 44). Эти данные [63] вблизи обычных низких температур описываются уравнением

$$C_p = D (258/T) + 2E (394/T) + 3E (709/T),$$

где D и E — функции Дебая и Эйнштейна.

Таблица 44
ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\alpha\text{-V}_2\text{O}_4$ ПО АНДЕРСОНУ [63], $\text{кал/(моль} \cdot \text{град)}$

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
61,4	3,630	137,4	14,11	188,0	20,47	245,8	24,77
93,6	7,871	170,1	18,62	224,2	23,13	279,0	26,96

Сглаженные величины низкотемпературной теплоемкости, рекомендуемые Келли [84], Келли и Кингом [85] и Ма [49]:

$T, ^\circ\text{K}$	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p, \text{кал/(моль} \cdot \text{град)}$	(0,04)	(0,40)	(2,32)	8,80	15,88	21,44	27,96

Аномалию теплоемкости вблизи точки полиморфного перехода при -150°C удается выявить лишь при дифференциальном термическом анализе [169]. Вследствие полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и плавления β -формы V_2O_4 в интервале $298\text{--}1900^\circ\text{K}$ также не наблюдается плавного хода кривой теплоемкости. Измерения энтальпии, выполненные Куком [155], дают

$$C_p(\alpha\text{-V}_2\text{O}_4) = 29,91 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$$

в интервале $298\text{--}345^\circ\text{K}$ с точностью $1,5\%$;

$$C_p(\beta\text{-V}_2\text{O}_4) = 35,70 + 3,40 \cdot 10^{-3}T - 7,89 \cdot 10^5 T^{-2}$$

в интервале $345\text{--}1818^\circ\text{K}$ с точностью $0,5\%$ и

$$C_p[\text{V}_2\text{O}_4(\text{ж})] = 51,00 \text{ кал/моль}.$$

Последняя величина получается постоянной из-за узкого интервала измерений $1818\text{--}1850^\circ\text{K}$, ее точность $0,5\%$.

Россини [43] для стандартной теплоемкости рекомендует $C_{p298}^\circ = 28,30$; в настоящее время принимается $C_{p298}^\circ = 27,96 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$ [49]. Скачок теплоемкости в точке полиморфного перехода при 72°C составляет $\Delta C_p = 6,90 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$ [121, 73].

Теплота превращения. Из данных по теплоемкости [155] определено для $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения $\Delta H_{tr} = 2050 \text{ кал/моль}$. В справочниках [73, 121] приводится близкая величина: 2047 кал/моль . Кубашевский [45] рекомендует $\Delta H_{tr} = 2060 \pm 400 \text{ кал/моль}$.

Несколько различные величины получены Кавакубо и др. [173]: $\Delta H_{tr} = 1500$, а также Клеммом и др. [177]: для V_2O_4 $\Delta H_{tr} = 1600$, а для $\text{V}_2\text{O}_{3,8}$ и $\text{V}_2\text{O}_{4,2}$ $\Delta H_{tr} = 2200 \text{ кал/моль}$. Предпочтение, однако, следует отдать первой величине 2050 кал/моль .

Теплота плавления. Теплота плавления V_2O_4 , по данным Кука [155], равна $27\,210 \text{ кал/моль}$. Практически та же величина ($27\,180$) рекомендуется в справочнике [121].

Теплота испарения. Кубашевский [45] приводит для теплоты испарения VO_2 величину $13\,600 \pm 300$ кал/моль, которая является, по-видимому, оценочной.

Энтальпия. Измерения энтальпии твердого (α и β) и жидкого V_2O_4 в интервале $315\text{--}1860^\circ\text{K}$ выполнены Куком [155] (табл. 45). Эти данные послужили Келли [73] и Ма [49] основой для составления таблицы сглаженных значений энтальпии в интервале $298\text{--}2000^\circ\text{C}$ (табл. 46). Уравнения Келли [73] для энтальпии $\alpha\text{-V}_2\text{O}_4$ в интервале $298\text{--}345^\circ\text{K}$ с точностью 1,5%:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 29,91T - 8918;$$

от 345 до 1818°K для $\beta\text{-V}_2\text{O}_4$ с точностью 0,5%:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 35,70T + 1,70 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,89 \cdot 10^5T^{-1} - 11355;$$

для жидкого V_2O_4 от 1818 до 1900°K с точностью 0,5%:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 51,00T - 5910.$$

Для газообразного VO_2 Бруэр [124] рассчитал

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2790 \text{ кал/моль}.$$

Энтропия. Стандартная энтропия V_2O_4 вычислена Андерсоном [63] из данных по низкотемпературной теплоемкости $S_{298}^\circ = 24,5 \pm 0,3$ э. е. Экстраполяция ниже $56,20^\circ\text{K}$ вносит в эту величину $S_{56,20}^\circ = 1,23$ э. е. Эту же величину рекомендует Келли [84]; Россини [43] на основании тех же данных приводит $S_{298}^\circ = 24,65$ э. е. В настоящее время [49] принимается $S_{298}^\circ = 24,6 \pm 0,4$ э. е. В табл. 46 приведены величины $S_T^\circ - S_{298}^\circ$, рекомендуемые Келли [72] и Ма [49], основанные на данных Кука [155]. Келли и Кингом [85] для газообразного VO_2 рассчитано $S_{298}^\circ = 57,7 \pm 2,0$ э. е.

Энтропия превращения. По данным [173], для $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения VO_2 $\Delta S_{ir}^\circ = 2,5$ э. е. В настоящее время принимается для V_2O_4 (см. табл. 46) $\Delta S_{ir}^\circ = 5,94$ э. е.

Таблица 45

ЭНТАЛЬПИЯ V_2O_4 (тв, ж), ПО КУКУ [155], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
315,5	535	574,6	11 110	1667,3	56 050
323,0	740	866,6	21 675	1742,1	73 640
335,1	2425	1081,2	29 995	1802,9	84 470
340,7	2985	1373,9	41 640	1829,7	87 410
350,5	3645	1577,9	50 020	1856,8	88 850

Таблица 46
ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_4 (тв, ж), ПО МА [49]

T°, K	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_f^\circ T$ кал/моль	$-\Delta G_f^\circ T$ кал/моль
298,15	0	0,00	341 150	315 200
345 (α) *	1 400	4,36	341 000	311 150
345 (β)	3 450	10,30	338 950	311 150
400	5 270	15,20	338 600	306 750
500	8 600	22,62	338 000	298 900
600	12 000	28,79	337 400	291 100
700	15 560	34,29	336 700	283 450
800	19 230	39,19	336 000	275 900
900	22 990	43,61	335 250	268 400
1000	26 830	47,66	334 500	261 000
1100	30 730	51,38	333 750	253 700
1200	34 670	54,81	333 050	246 450
1300	38 630	57,97	332 400	239 200
1400	42 600	60,92	331 800	232 100
1500	46 590	63,67	331 300	225 000
1600	50 620	66,27	330 800	218 000
1700	54 710	68,75	330 300	210 900
1800	58 850	71,12	329 900	203 900
1818 (β) **	59 600	71,53	329 800	202 600
1818 (ж)	86 810	86,50	302 600	202 600
1900	90 990	88,75	301 500	198 100
2000	96 090	91,37	300 200	192 750

* Точка перехода для V_2O_4 .
** Точка плавления для V_2O_4 .

Энтропия плавления. Из принятых в этом справочнике значений ΔH_m и T_m для энтропии плавления V_2O_4 имеем $\Delta S_m = 27\,210/1818 = 14,97$ э. е.; та же величина следует из табл. 46.

Функция Φ . Ряд значений функции $\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ для газообразного VO_2 вычислен в работе [124]:

$T, ^\circ\text{K}$	298,15	1000	1500	2000	2500	3000
Φ_T° , э. е.	60,0	66,8	71,1	66,8	77,4	79,7

Соответствующие значения функции Φ для твердого V_2O_4 могут быть легко вычислены из данных табл. 46.

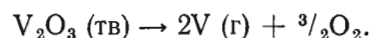
Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования

Энергия диссоциации. Из масс-спектрометрических данных по равновесию пара над V_2O_5 и VO Берковиц с сотрудниками [118, 178] для энергии атомизации рассчитали

$$-\text{VO}_2(\text{г}) = \text{V}(\text{г}) + 2\text{O}, \quad D_0 = 12,8 \pm 0,2 \text{ эв}$$

$$(295\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль}).$$

Близкое значение тем же методом было получено Щукаревым и др. [153]. Из теплот реакций



Киллингбеком¹ рассчитано для энергии диссоциации (атомизации) $\text{VO}_2 (\text{г})$

$$D_{298} = 301\,000 \pm 7\,000 \text{ кал/моль}.$$

Очень близкая величина была вычислена Бруэром и Розенблаттом [124]:

$$D_{298} = 298\,000 \pm 10\,000 \text{ кал/моль}.$$

Теплота образования. Реакция образования V_2O_4 из элементов $2\text{V} (\text{тв}) + 2\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_4 (\text{тв})$ протекает экзотермически. В табл. 47 приведены результаты различных авторов, определявших стандартную теплоту образования $\text{V}_2\text{O}_4 (\text{тв})$, и величины, рекомендуемые в современных справочниках. Авторы настоящего справоч-

Таблица 47

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{V}_2\text{O}_4 (\text{тв})$,
кал/моль

$-\Delta H^\circ f_{298}$	$-\Delta G^\circ f_{298}$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
312 000	—	—	1907	Мутман и др.	[179]
59 600	—	Для реакции $\text{V}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_4$	1912	Микстер	[180]
304 000	—	—	1914	Руфф и Фридрих	[159]
51 323	—	Для реакции $\text{V}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_4$	1934	Спенсер	[161]
—	345 850	Из равновесия реакции $\text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$			
342 000	—	Калориметрический, при 20° С	1940	Симонсен	[162]
Величины, рекомендованные в справочниках					
364 827	336 400	При 0° К	1942	Томпсон	[165]
344 000	316 000	$\Delta H^\circ_0 = -341\,940$	1952	Россини	[43]
342 000 ± 4 000	316 000	—	1953	Бруэр	[119]
342 000 ± 7 000	—	—	1958	Кубашевский	[45]
341 160 ± 340	—	—	1961	Ма и Келли	[104]
341 150	315 200	—	1966	Ма	[49]

¹ См. примечание на стр. 30.

ника для металлургических расчетов предлагают принять величину $\Delta H^\circ f_{298} = -341\,000 \text{ кал/моль}$. Теплоты образования твердого и жидкого V_2O_4 при различных температурах, рассчитанные Ма [49], представлены в табл. 46.

Уравнения для теплоты образования V_2O_4 составлены Уиксом и Блоком [41]:

для α -модификации в интервале 298—345° К

$$\Delta H^\circ f_T = -342\,900 + 4,79T - 3,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,80 \cdot 10^5 T^{-1};$$

для β -модификации в интервале 345—1818° К

$$\Delta H^\circ f_T = -345\,270 + 10,58T - 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,09 \cdot 10^5 T^{-1};$$

для $\text{V}_2\text{O}_4 (\text{ж})$ в интервале 1818—1900° К

$$\Delta H^\circ f_T = -339\,820 + 25,88T - 3,00 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,80 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Эти уравнения дают значения, мало отличающиеся от приведенных в табл. 46. Эллиот [46] приводит величины, отличающиеся на ~1000 кал/моль. Приняв значение энергии диссоциации $\text{VO}_2 (\text{г})$ по Бруэру и Розенблатту [124], Шик [48] вычислил для теплоты образования $\text{VO}_2 (\text{г})$ $\Delta H^\circ f_{298} = -55\,876 \pm 10 \text{ кал/моль}$.

Энтальпия образования. По уравнению $2\text{V} (\text{тв}) + 2\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_4 (\text{тв})$ из рекомендуемых в этом справочнике величин $\Delta S^\circ_{298} = -87,3 \pm 0,5 \text{ э. е.}$ В сводках Томпсона [165] и Бруэра [119] приводится близкая величина: $\Delta S^\circ_{298} = -87,6 \text{ э. е.}$

Изобарный потенциал образования (см. табл. 47). Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться величиной $\Delta G^\circ f_{298} = -315\,500 \pm 500 \text{ кал/моль}$. Значения $\Delta G^\circ f_T$ в широком интервале температур приведены в табл. 46. Ранее [46] сообщены величины, отличающиеся на 200—800 кал/моль. Уравнения для свободной энергии образования V_2O_4 составили Уикс и Блок [41]:

для α - V_2O_4 в интервале 298—345° К

$$\Delta G^\circ f_T = -342\,900 - 4,79T \ln T + 3,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,40 \times 10^5 T^{-1} + 117,46T;$$

для β - V_2O_4 в интервале 345—1818° К

$$\Delta G^\circ f_T = -345\,270 - 10,58T \ln T + 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,54 \cdot 10^5 T^{-1} + 155,2T;$$

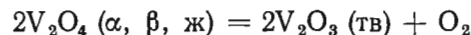
для жидкого V_2O_4 в интервале 1818—1900° К

$$\Delta G^\circ f_T = -339\,820 + 25,88T \ln T + 3,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,40 \times 10^5 T^{-1} + 264T.$$

Эти выражения дают величины, мало отличающиеся от приведенных в табл. 46, и могут быть использованы для расчетов с учетом рекомендованного здесь значения $\Delta G^\circ f_{298}$.

Термическая диссоциация

Реакция диссоциации двуокиси ванадия



высокоэнтальпична и имеет положительную свободную энергию в интервале температур 298—2000° К. Теплота, изобарный потенциал и равновесное давление диссоциации двуокиси ванадия, по расчетам Ма [49], приведены в табл. 48.

Таблица 48

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ O_2
РЕАКЦИИ $2V_2O_4 (\alpha, \beta, \text{ж}) = 2V_2O_3 (\text{тв}) + O_2$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	99 750	85 800	$1,32 \cdot 10^{-63}$	1200	93 450	55 200	$8,91 \cdot 10^{-11}$
345 (α) *	99 800	83 600	$1,10 \cdot 10^{-53}$	1300	93 150	51 900	$1,87 \cdot 10^{-9}$
345 (β)	95 650	83 600	$1,10 \cdot 10^{-53}$	1400	93 250	48 850	$2,36 \cdot 10^{-8}$
400	95 350	81 700	$2,30 \cdot 10^{-46}$	1500	93 600	45 650	$2,22 \cdot 10^{-7}$
500	95 150	78 300	$5,83 \cdot 10^{-36}$	1600	94 000	42 450	$1,58 \cdot 10^{-6}$
600	95 100	74 900	$5,31 \cdot 10^{-28}$	1700	94 500	39 250	$8,97 \cdot 10^{-6}$
700	95 000	71 550	$4,55 \cdot 10^{-23}$	1800	95 100	36 000	$4,26 \cdot 10^{-5}$
800	94 800	68 250	$2,25 \cdot 10^{-19}$	1818 (β) **	95 200	35 300	$5,69 \cdot 10^{-5}$
900	94 550	64 900	$1,74 \cdot 10^{-16}$	1818 (ж)	40 800	35 300	$5,69 \cdot 10^{-5}$
1000	94 250	61 600	$3,47 \cdot 10^{-14}$	1900	39 800	35 100	$9,18 \cdot 10^{-5}$
1100	93 850	58 400	$2,52 \cdot 10^{-12}$	2000	38 800	34 900	$1,53 \cdot 10^{-4}$

* Точка превращения V_2O_4 .** Точка плавления V_2O_4 .§ 7. ОКИСЕЛ ВАНАДИЯ $VO_{2,17}$ или V_6O_{13} ($M = 513,640_6$)

Исследованиями Флууда и Клеппа [181] и Аллена и др. [132] показано, что, хотя V_6O_{13} (κ-фаза в системе V—O) и является стабильным соединением [182], его стабильность не очень высока. Согласно [121], разница в теплотах растворения 1 моля кислорода в области от VO_2 до V_2O_5 ($61\,200 \text{ кал/моль}$) и в области от $VO_{2,17}$ до V_2O_5 ($58\,100 \text{ кал/моль}$) составляет лишь 3000 кал/моль . Магнитные измерения [101] подтверждают существование только одной фазы в области между $VO_{2,00}$ и $VO_{2,20}$.

Полиморфизм. Как показывают магнитные и электрические измерения [99], V_6O_{13} имеет при $\sim 155^\circ \text{ К}$ точку превращения T_{n1} , которая с ростом давления до 160 кбар меняется линейно по уравнению [183]

$$dT/dP = -1,06 \cdot 10^{-4} \text{ град/бар.}$$

Рентгенографические исследования между комнатной температурой и 80° К не дают никаких указаний на изменение кристаллической структуры в точке перехода [99]. Непостоянство коэффициента термического расширения V_6O_{13} в точке перехода T_{n1} указывает на то, что это фазовый переход второго рода.

Кристаллическая структура. Кристаллы V_6O_{13} имеют моноклинную симметрию, пространственная группа C_{2h}^3 — $C2/m$, $Z = 2$. Постоянные решетки, Å: $a = 11,90 \pm 0,01$; $b = 3,671 \pm 0,005$; $c = -10,122 \pm 0,002$; $\beta = 100^\circ 52' \pm 2'$ [90, 99]; по более поздним данным [184]: $a = 11,88_6$; $b = 3,61_6$; $c = 10,13_3$; $\beta = 101^\circ 9'$.

Плотность. Плотность V_6O_{13} , определенная пикнометрически, составляет $3,9$ [99] или $3,83 \text{ г/см}^3$ [146]. В работах [99, 146] рентгенографически получено совпадающее значение $3,92 \text{ г/см}^3$.

Термическое расширение. Ниже точки перехода 155° К $\alpha = -1,62 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, выше $\alpha = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. В точке перехода α непостоянно: $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [183].

Температура плавления и разложения. При нагревании до температур выше $650\text{—}700^\circ \text{ С}$ V_6O_{13} становится нестабильным; согласно Андерсону [90], выше этой температуры с $VO_{2,17}$ происходит диспропорционирование. Бруэр [119] приводит для плавления $T = 943 \pm 2^\circ \text{ К}$, для кипения $T \approx 2100^\circ \text{ К}$.

Теплоемкость, энтальпия и энтропия. Соответствующие экспериментальные данные в литературе отсутствуют. По оценке Ма [49], $S_{298}^\circ = 80,4 \text{ э. е.}$; на основании оценки теплоемкости при комнатной температуре [$C_{p298} = 86,4 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$] и в точке плавления 935° К ($C_p = 121,6$) вычислено изменение энтальпии и энтропии V_6O_{13} (табл. 49) [49].

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования (табл. 50). Опытные данные получены только в одной работе [181], а в [135] рассчитана погрешность этой величины. В настоящее время следует пользоваться значением, уточненным в сводке Ма [49].

Таблица 49

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ V_6O_{13} (тв), по [49]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	0	0,00	1 065 000	981 800
400	9 100	26,20	1 064 300	953 500
500	18 580	47,33	1 063 400	925 900
600	28 610	65,62	1 062 200	898 600
700	39 195	81,91	1 060 700	871 400
800	50 330	96,78	1 058 800	844 500
900	62 020	110,53	1 056 500	817 800

Таблица 50

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_5 , кал/моль

$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
1 064 000	980 500	Из равновесия в системе $V_2O_4-V_2O_5-VOSO-SO_2-SO_3$ По данным [181]	1947	Флууд и др.	[181]
$1\ 064\ 000 \pm 15\ 000$	$980\ 500 \pm 17\ 500$		1954	Кулин	[135]
1 059 400	977 400		1960	Эллиот	[46]
		Рассчитано по экспериментальным данным	1953	Бруэр	[119]
1 065 000	981 800	Оценка	1966	Ма	[49]

Таблица 51

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_5 [181],
кал/моль

$T, ^\circ K$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$	$T, ^\circ K$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$
298,16	1064,0	980,5	800	1043,00	851,50
400	1060,00	952,50	1000	1035,00	804,50
600	1051,50	900,50			

Таблица 52

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_5 [46, 37],
кал/моль

$T, ^\circ K$	$-\Delta G^\circ_f$	$-\Delta H^\circ_f$	$T, ^\circ K$	$-\Delta G^\circ_f$	$-\Delta H^\circ_f$
298,15	$980\ 500 \pm 17\ 500$	$1\ 064\ 000 \pm 15\ 000$	1800	612 600	1 101 500
400	952 500	1 060 000	1900	588 600	1 097 500
500	926 000	1 055 500	2000	564 600	1 093 000
600	900 500	1 051 500	2100	540 600	1 089 000
700	876 000	1 047 500	2195	520 200	1 085 500
800	851 500	1 043 000	2185	520 200	1 110 500
900	828 000	1 039 000	2200	516 100	1 110 000
1000	804 500	1 035 000	2300	489 100	1 106 000
1100	780 500	1 130 500	2400	462 100	1 102 500
1200	756 500	1 126 500	2500	435 100	1 099 500
1300	732 500	1 122 500	2600	408 100	1 095 500
1400	708 500	1 118 000	2700	381 100	1 092 000
1500	684 600	1 114 000	2800	354 100	1 088 500
1600	660 600	1 110 000	2900	329 000	1 084 500
1700	636 600	1 105 500	3000	300 000	1 081 500

Величины ΔH°_f и ΔG°_f , определенные Флуудом и Клеппом [181], приведены в табл. 51; эти же данные, уточненные Ма [49], — в табл. 49. В широком интервале температур эти величины рассчитаны Эллиотом и др. [46] (табл. 52) также на основании данных Флууда и Клеппа, однако с ростом температуры расхождения с данными Ма возрастают. Авторы настоящего справочника рекомендуют для расчетов пользоваться данными Ма.

Стандартная энтропия образования V_2O_5 , по оценке Бруэра [119], составляет $\Delta S^\circ_f = -274,6$ э. е.

§ 8. ПЯТИОКИСЬ ВАНАДИЯ V_2O_5 ($M = 181,879$)

Полиморфизм. Согласно термическим и рентгенографическим исследованиям [185, 186], V_2O_5 (λ -фаза в системе $V-O$) существует только в одной модификации, тем самым гипотеза Дитте [187] о существовании трех модификаций V_2O_5 должна быть опровергнута.

Кристаллическая структура. Спектрально чистый V_2O_5 имеет структуру, подобную ромбической; форма кристаллов ромбически-голоэдрическая. Пространственная группа R_{mm} — D_{2h}^{13} , $Z = 2$ [188—190]; постоянные решетки: $a = 11,510 \pm 0,008$; $b = 4,369 \pm 0,005$; $c = 3,563 \pm 0,003$ Å [191], на Мо-излучении Zr-фильтр; $a = 11,510 \pm 0,008$; $b = 4,3763 \pm 0,0007$; $c = 3,5677 \pm 0,0005$ Å [192] с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале 25—630° С. Близкие величины приводятся также в [90, 188] и других работах.

Плотность. Согласно данным [110, с. 75], истинное значение плотности V_2O_5 должно находиться где-то между 3,35 и 3,37 г/см³.

Термическое расширение. Линейный коэффициент термического расширения V_2O_5 в интервале 30—450° С должен быть равен $0,63 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [174]. Согласно рентгенографическим измерениям в интервале от 30 до 629° С [193], коэффициент термического расширения в направлении кристаллографических осей a , b и c равен $95 \pm 9 \cdot 10^{-7}$, $325 \pm 18 \cdot 10^{-7}$ и $69 \pm 13 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ соответственно. Большее расширение в направлении оси b связано со слоистой структурой V_2O_5 [193].

Температура плавления (табл. 53). Разброс данных этой таблицы за последние 20 лет находится в пределах 660—690° С. В большинстве последних работ, кроме [207], получены величины в интервале 670—680° С, однако в большинстве современных справочников принимается $T_m = 943^\circ \text{K}$, или 670° С.

Давление пара. В струе сухого азота V_2O_5 обладает заметной летучестью уже начиная с температуры плавления. По данным [208], V_2O_5 начинает возгоняться при 900° С. При увеличении температуры от точки плавления до 1500° К жидкий V_2O_5 испаряется с одновременным выделением из него кислорода, поэтому измеряемое давление насыщенного пара V_2O_5 является кажущимся. Поляков [209] измерял давление пара методом потока в струе кисло-

Таблица 53

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ V_2O_5

$t, ^\circ\text{C}$	Метод измерения	Год	Автор	Литературный источник
658	Hg -термометрия	1878	Карнелли	[194]
656	—	1925	Тамман и Кал- зинг	[195]
660—661	—	1934	Арсеньева и Кур- чатова	[196]
658	—	1941	Джандер и Ло- ренц	[197]
658	—	1942	Хюттиг	[198]
656	—	1942	Красек	[199]
670	—	1947	Кук	[155]
656	—	1944	Клердинг	[200]
690	—	1953	Ван Аркель и др.	[201]
672	Pt—PtRh термopара; диф- ференциальный термиче- ский анализ	1956	Илларионов и др.	[202]
674±5	99,94% V_2O_5 ; Pt— 90Pt 10Rh термopара, по- груженная в образец; тер- мический анализ	1956	Хольцберг и др.	[203]
675±3	99,5% V_2O_5	1957	Мак Данейл	(см. [204])
685±5	Микроскопический, после нагревания образца	1957	Бардесс	[102]
675	—	1960	Матвеевко и др.	[205]
674±3,8	—	1961	Кольмюллер и др.	[186]
674	Для VO_x ($x=2,496\div 2,50$)	1962	Кубашевский и Гопкинс	[206]
660—661	—	1963	Косуге и др.	[207]
Величины, рекомендованные в справочниках				
670	—	1952	Россини	[43]
670	—	1958	Кубашевский	[45]
670	—	1960	Эллиот и Глейзер	[46]
670	—	1966	Ма	[49]
675	—	1967	Кубашевский	[360]

рода. Эти данные при скорости кислорода, экстраполированной к нулю:

$t, ^\circ\text{C}$	700	900	1000	1100	1200
$P, \text{ мм рт. ст.}$	0,0337	0,3078	1,360	3,940	8,970

описывает уравнение $\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7100/T + 5,05$, рекомендуемое в работе [45] для интервала $T_m - 1500^\circ\text{K}$. Экстраполяция этих данных дает значение температуры кипения V_2O_5 2245°C .

Теплоемкость. Теплоемкость V_2O_5 при низких температурах ($57-290^\circ\text{K}$) была измерена Андерсоном [63] (чистота ма-

териала 99,5%). На основании этих данных Келли [85, 210] (см. также [49]) приводит сглаженные величины:

$T, ^\circ\text{K}$	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p, \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}$	(0,05)	(0,78)	(4,54)	12,43	19,24	24,16	30,51

Значения C_p при 10, 25 и 50°K получены экстраполяцией.

Измерения теплоемкости V_2O_5 от комнатной температуры до 1500°K были выполнены Куком [155]. На основании этих данных Келли [73] составил уравнение

$$C_p = 46,54 - 3,90 \cdot 10^{-3}T - 13,22 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (298-943^\circ\text{K}),$$

точность которого 2%. Теплоемкость жидкого V_2O_5 с точностью 3%

$$C_p = 45,60 \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}, \quad (943-1500^\circ\text{K}).$$

Изменение теплоемкости в точке плавления $\Delta C_p = 2,9 \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}$. Для стандартной теплоемкости рекомендуется [43] $C_p^{298} = 31,00 \text{ кал/(град}\cdot\text{моль)}$.

Теплота плавления. Из понижения точки затвердевания V_2O_5 рассчитано [211] $\Delta H_m = 14\,500 \text{ кал/моль}$. В основных современных справочниках [43, 45, 46, 49, 72, 104] для теплоты плавления при нормальной температуре плавления 670°C принимается $\Delta H_m = 15\,560 \text{ кал/моль}$.

Теплота испарения. При допущении, что V_2O_5 в паровой фазе мономолекулярен, из данных по давлению пара [209] получено $\Delta H_v = 32\,259 \text{ кал/моль}$ в интервале $700-1200^\circ\text{C}$. Аккерман и Торн [212] полагают, что эта величина занижена.

Теплота сублимации. По оценке Кубашевского [45], для V_2O_5 $\Delta H_{s298} = 70\,800 \text{ кал/моль}$.

Энтальпия. Изменения энтальпии V_2O_5 , приведенные ниже в табл. 54 по данным Ма [49], рассчитаны из данных Кука [155] по теплоемкости. Этим данным соответствуют следующие уравнения Келли [73]:

для твердого V_2O_5

$$H_T - H_{298}^0 = 46,54T - 1,95 \cdot 10^{-3}T^2 + 13,22 \cdot 10^5 T^{-1} - 18\,137,$$

(точность 1%, при $298-943^\circ\text{K}$);

для жидкого V_2O_5

$$H_T - H_{298}^0 = 45,6T - 2020,$$

(точность 0,5%, при $943-1500^\circ\text{K}$).

Энтропия. Из измерений теплоемкости между $56,8$ и $298,5^\circ\text{K}$ и экстраполяции этих данных к 0°K графическим интегрированием [63] рассчитано для твердого V_2O_5 $S_{298} = 31,3 \pm 0,5 \text{ э. е.}$ Это же значение рекомендуется в основных современных справочниках [43, 45, 49, 84, 119, 213, 214]. Изменение энтропии при нагреве V_2O_5 приведено в табл. 54.

Таблица 54

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_5 (тв, ж) ПО МА [49]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	0	0,00	370 650	339 400
400	3 650	10,49	370 050	328 800
500	7 400	18,85	369 400	318 550
600	11 290	25,94	368 700	308 450
700	15 290	32,10	367 950	298 500
800	19 390	37,58	367 200	288 600
900	23 590	42,52	366 450	278 800
943 (тв) *	25 420	44,51	366 100	274 700
943 (ж)	40 980	61,01	350 550	274 700
1000	43 580	63,69	349 950	270 050
1100	48 140	68,03	348 950	262 150
1200	52 700	72,00	348 050	254 300
1300	57 260	75,65	347 250	246 500
1400	61 820	79,03	346 500	238 750
1500	66 380	82,18	345 850	231 100
1600	70 940	85,12	345 250	223 500
1700	75 500	87,88	344 750	215 900
1800	80 060	90,49	344 350	208 350
1900	84 620	92,95	343 950	200 800
2000	89 180	95,29	343 650	193 300

* Точка плавления V_2O_5 .

Энтропия плавления. На основании принятых в этом справочнике величин имеем

$$\Delta S_m^\circ = 15\,560/943 = 16,5 \text{ э. е.}$$

Энтропия испарения. Принимая для теплоты испарения при $1223^\circ K$ величину $32\,260 \text{ кал/моль}$, получим $\Delta S_v = 25,6 \text{ э. е.}$

Функция Φ . Значения функции Φ_T° можно рассчитать по формуле $\Phi_T^\circ = -(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T + S_T^\circ$, пользуясь данными табл. 54 и принятым значением S_{298}° .

Теплота и изобарный потенциал образования (табл. 55). Как видно из этой таблицы, все данные лежат в пределах $(-370\,000)/(-373\,000) \text{ кал/моль}$, т. е. различаются на $\sim 10\%$; большинство справочных данных до 1961 г. находится на верхнем пределе, ибо все они основаны на данных работы [215]. В настоящее время следует рекомендовать величины из справочника Ма [49], основанные на последней экспериментальной работе Ма и Келли [104] (см. табл. 55). Согласно этим данным, металлический ванадий, сгорая в атмосфере кислорода, превращается в V_2O_4 и V_2O_5 . Других окислов при этом не образуется, согласно рентгено-

Таблица 55

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ V_2O_5 , кал/моль

$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
380 600 ± 8 500	—	—	1951	Аллен и Кубашевский	[132]
373 000	344 000	$\Delta H_0^\circ = -370\,710$. Все величины рассчитаны на основании [159, 162, 180]	1955	Лассаль	[215]
370 000 ± 1 000	—	Рассчитано из теплот сгорания V, $V_3Si_{0,978}$, $V_5Si_{3,495}$ и $VS_{12,344}$	1960	Голутвин и Козловская	[216]
373 000 ± 3 000	—	Рассчитано из теплот сгорания низших окислов	1960	Морозова и Эгер	[217]
370 600	339 200	—	1961	Ма и Келли	[104]
Справочные данные					
373 000	344 000	$\Delta H_0^\circ = -370\,710$	1952	Россини	[43]
372 500 ± 5 000	—	—	1953	Бруэр	[119]
373 000 ± 2 000	—	—	1954	Кулин	[135]
371 800 ± 7 500	—	—	1958	Кубашевский	[45]
373 000 ± 5 000	341 500 ± 5 500	—	1960	Эллиот и Глейзер	[46]
370 640 ± 410	339 400 ± 5 000	—	1966	Ма	[49]
372 300 ± 4 500	—	—	1967	Кубашевский	[360]

графическим данным. Средний состав продуктов сжигания $VO_{2,103} - VO_{2,227}$. Для реакции



было определено $\Delta H_{303,15}^\circ = -369\,130 \pm 410 \text{ кал/моль}$, откуда и рассчитывалось ΔH_{298}° . Как видно из табл. 55, это значение хорошо согласуется с данными прежних работ [132, 216], выполненных другими методами. Этим и обусловлена рекомендация данных Ма [49]. Значения ΔH_f° и ΔG_f° в интервале $298-2000^\circ K$, рассчитанные Ма и Келли [104] и Ма [49], различаются несущественно, мы приводим эти данные, по Ма [49] (см. табл. 54). В старой работе [162] эти величины выше в среднем на 2000 кал/моль , то же можно

сказать и о данных в справочнике Эллиота [46], рассчитанных до 3000°K .

Термическая диссоциация. Реакция диссоциации пятиокси ванадия



высокоэнтальпична и имеет положительный изобарный потенциал в интервале $298\text{—}2000^\circ \text{K}$. В то же время пятиокись ванадия является единственным окислом ванадия, который диссоциирует в довольно заметной степени при повышении температуры. Так, при 2000°K равновесное давление кислорода достигает $0,8 \text{ ат}$. Величины ΔH_T , ΔG_T и P_{O_2} для этой реакции, по расчетам Ма [49], приведены в табл. 56.

Таблица 56

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ O_2
РЕАКЦИИ $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{тв, ж}) = 2\text{V}_2\text{O}_4(\alpha, \beta, \text{ж}) + \text{O}_2$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ат}$	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ат}$
298,15	58 950	48 350	$3,68 \cdot 10^{-36}$	1100	30 400	16 900	$4,43 \cdot 10^{-4}$
345 (α) ^{*1}	58 750	46 700	$2,54 \cdot 10^{-30}$	1200	30 000	15 700	$1,39 \cdot 10^{-3}$
345 (β)	62 850	46 700	$2,54 \cdot 10^{-30}$	1300	29 700	14 550	$3,60 \cdot 10^{-3}$
400	62 900	44 100	$8,24 \cdot 10^{-25}$	1400	29 400	13 350	$6,62 \cdot 10^{-3}$
500	62 850	39 350	$6,25 \cdot 10^{-18}$	1500	29 100	12 200	$1,67 \cdot 10^{-2}$
600	62 600	34 750	$2,22 \cdot 10^{-13}$	1600	28 900	11 100	$3,07 \cdot 10^{-2}$
700	62 500	30 100	$3,94 \cdot 10^{-10}$	1700	28 850	9 950	$5,31 \cdot 10^{-2}$
800	62 450	25 450	$1,12 \cdot 10^{-7}$	1800	28 900	8 900	$6,64 \cdot 10^{-2}$
900	62 400	20 850	$8,69 \cdot 10^{-6}$	1818 (β) ^{*3}	28 950	8 750	$8,89 \cdot 10^{-2}$
943 (тв) ^{*2}	62 400	19 000	$3,95 \cdot 10^{-5}$	1818 (ж)	83 350	8 750	$8,89 \cdot 10^{-2}$
943 (ж)	31 250	19 000	$3,95 \cdot 10^{-5}$	1900	84 950	5 300	$2,47 \cdot 10^{-1}$
1000	30 900	18 150	$1,09 \cdot 10^{-4}$	2000	86 900	1 050	$6,69 \cdot 10^{-1}$

*1 Точка превращения V_2O_4 .

*2 Точка плавления V_2O_5 .

*3 Точка плавления V_2O_4 .

§ 9. ДВУХЛОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ VCl_2 ($M = 121,847$)

Известны четыре хлорида ванадия: VCl , VCl_2 , VCl_3 и VCl_4 . Монохлорид ванадия VCl является неустойчивым соединением, термодинамические свойства которого почти не изучены. Расчет по формуле Капустинского дает для теплоты образования VCl $\Delta H^\circ f_{298} = 23\,000 \text{ кал/моль}$ [218].

Кристаллическая структура. VCl_2 обладает гексагональной слоистой решеткой [219—221] типа CdI_2 (модификации I), пространственная группа $P\bar{3}m1-D_{3d}^3$; $Z = 1$. Постоянные решетки: $a = 3,601 \pm 0,01$; $c = 5,835 \pm 0,01 \text{ Å}$; $c/a = 1,62$ [12].

Имеется предположение [110, с. 198], что эти данные относятся лишь к одной высокотемпературной модификации VCl_2 .

Плотность. Плотность VCl_2 , измеренная пикнометрически [222], равна $3,09 \text{ г/см}^3$. Это значение подтверждается пикнометрическими и рентгенографическими данными Эрлиха и др. [220]. Старые данные Рокко [219] ($3,23 \text{ г/см}^3$) получены на сильно гигроскопичном материале.

Температура плавления. В современной литературе по температуре плавления VCl_2 имеются расхождения. Так, согласно calorиметрическим измерениям Кинга [223], T_m лежит выше 1000°C . Гласнер¹ приводит 1027°C . Согласно [225], VCl_2 плавится при нагревании в струе аргона при 1126°C . Из опытов по плавлению в закрытом корундовом тигле и экстраполяции из диаграммы состояния щелочной хлорид— VCl_2 следует, что T_m лежит в интервале $1325\text{—}1375^\circ \text{C}$ [220]. Из температурной зависимости изобарного потенциала образования VCl_2 (тв, ж) рассчитано [226] $T_m = 1400^\circ \text{C}$.

Давление насыщенного пара. Сублимация VCl_2 начинается лишь выше 1000°C [227], что подтверждено недавно термогравиметрически [228]. Измерения давления пара VCl_2 проводились в работе [225] методом потока в струе аргона. В предположении мономолекулярности в паре VCl_2 эти данные в интервале $1180\text{—}1400^\circ \text{K}$ охвачены уравнением

$$\lg P(\text{ат}) = -9720,7/T + 5,725.$$

Эффузионные измерения [229] между 763 и 904°K при том же допущении дают хорошо согласующиеся результаты:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -9804/T + 8,713,$$

что указывает на правильность сделанного предположения.

Для нормальной точки кипения VCl_2 приводятся две величины: 1506 [230] и 1377°C [231], причем последняя рассчитана сравнительным методом. Экстраполяция по первому уравнению давления пара дает среднюю величину $T_b = 1700^\circ \text{K}$.

Теплоемкость. Температурный ход теплоемкости VCl_2 (тв), согласно calorиметрическим данным Шомейта [232] в интервале $52\text{—}296,5^\circ \text{K}$ и Кинга [223] в интервале $330\text{—}1280^\circ \text{K}$, не содержит ни одной аномалии во всем температурном интервале от 52 до 1200°K . Сглаженные величины низкотемпературной теплоемкости VCl_2 получены Келли [213] на основании данных Шомейта [232] и рекомендуются также в справочниках [49, 85]:

$T, ^\circ\text{K}$	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p, \text{кал/(град} \cdot \text{моль)}$	(0,15)	(1,67)	4,62	10,05	13,63	15,52	17,26

¹ Glassner A. ANL—5107, 1953, p. 1.

Уравнение для низкотемпературной теплоемкости VCl_2

$$C_p = D(146/T) + 2E(351/T)$$

в интервале 52—120° К имеет точность 1%; с ростом температуры его расхождение с опытными данными заметно возрастает [232].

Из опытных данных Кинга [223] по энтальпии VCl_2 в интервале 330—1280° К Кубашевским и Эвансом [45] составлено уравнение теплоемкости ($\pm 2\%$, 298—1300° К):

$$C_p = 17,25 + 2,72 \cdot 10^{-3}T - 0,71 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Для VCl_2 (ж) Скляренко и др. [233] получено $C_p = 21,8 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$.

Теплота плавления. По оценке Скляренко и др. [233], $\Delta H_m = 9000 \text{ кал/моль}$, оценка Бруэра [234] 8000 кал/моль . Волейником и др. [226] из температурной зависимости $\Delta G^\circ f$ для VCl_2 (тв, ж) рассчитано $\Delta H_m = 8800 \text{ кал/моль}$. Последнее значение следует считать наиболее надежным.

Теплота сублимации. Из данных по давлению пара при 750—950° К рассчитано $\Delta H_s = 44\,800 \pm 1400 \text{ кал/моль}$ [229], откуда найдено $\Delta H_{s298} = 48\,500$, $\Delta H_{s0} = 50\,600 \text{ кал/моль}$. Измерения [225] в области более высоких температур 1180—1400° К дают для средней величины $\Delta H_s = 44\,000 \pm 1000 \text{ кал/моль}$, что хорошо согласуется с вышеприведенными величинами.

Энтальпия. Энтальпия VCl_2 (тв), по калориметрическим данным Кинга [223], приведена в табл. 57, сглаженные величины Келли [73], рассчитанные по этим данным, — в табл. 58. Им соответствует уравнение (точность 1%, 298—1300° К)

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 17,25T + 1,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,71 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 5507.$$

Стандартное изменение энтальпии, по Бруэру [234]:
для VCl_2 (тв)

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3600 \text{ кал/моль};$$

для VCl_2 (г)

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3940 \text{ кал/моль}.$$

Энтропия. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости Шомейт [232] рассчитал для VCl_2 (тв)

$$S_{298}^\circ = 23,2 \pm 0,3 \text{ э. е.}$$

Таблица 57

ЭНТАЛЬПИЯ VCl_2 (тв), ПО КИНГУ [223], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$
339,9	760	570,4	4895	773,8	8 740	1172,9	16 660
393,9	1745	673,8	6830	875,9	10 730	1272,5	18 740
471,7	3125			1027,7	14 640		

Таблица 58

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ VCl_2 (тв), ПО КЕЛЛИ [73]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H^\circ f_T$ кал/моль	$-\Delta G^\circ f_T$ кал/моль
298,15	0	0,00	106 000	95 000
400	1 840	5,30	105 650	91 300
500	3 620	9,27	105 350	87 750
600	5 450	12,61	105 000	84 300
700	7 330	15,50	104 700	80 850
800	9 250	18,07	104 350	77 450
900	11 200	20,36	103 950	74 100
1000	13 180	22,45	103 600	70 800
1100	15 190	24,36	103 200	67 550
1200	17 220	26,13	102 850	64 350
1300	19 270	27,77	102 500	61 150

Экстраполяция к 0° К вносит в эту величину $S_{52}^\circ = 2,93$ э. е. Это же значение рекомендуется в основных современных справочниках [43, 45, 49, 73]. Очень близкая величина вычислена Щукаревым с сотрудниками [235] ($S_{298}^\circ = 23,3$ э. е.) из измерений равновесия между H_2 и HCl над VCl_2 . Указанные величины не учитывают магнитного вклада в энтропию VCl_2 при 52° К; с его учетом $S_{298}^\circ = 25 \pm 2$ э. е. [236]. Для термодинамических расчетов следует пользоваться величиной $S_{298}^\circ = 23,2$ без учета магнитного вклада. Температурная зависимость энтропии VCl_2 из данных по энтальпии рассчитана Кингом [223] и приводится в ряде справочников [49, 73, 85] (см. табл. 58).

Для VCl_2 (г) статистически рассчитано [234] $S_{298}^\circ = 75,0$ э. е.

Энтропия плавления. В работе [226] рассчитано $\Delta S_m^\circ = 5,4$ э. е. По оценке Бруэра [234], $\Delta S_m^\circ = 6$ э. е.

Энтропия сублимации. Из данных по равновесию твердое — пар [229] рассчитано $\Delta S_{s298}^\circ = 33,8$ э. е. В работе [225] для области 1180—1400° К получено $\Delta S_s = 26,1 \pm 0,5$.

Функция Φ'' (табл. 59). Эти величины рассчитаны авторами настоящего справочника на основании данных табл. 59.

Таблица 59

ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ VCl_2 (тв), э. е.

$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T''	$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T''	$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T''	$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T''
298,16	23,2	600	26,7	900	31,1	1200	34,9
400	23,9	700	28,2	1000	32,4	1300	36,2
500	25,2	800	29,8	1100	33,8		

Теплота и изобарный потенциал образования (табл. 60). Выбор наиболее надежной величины $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ в настоящее время затруднен. Термодинамический анализ экспериментальных данных для вычисления этой величины был сделан Ма [49] и привел к следующим результатам.

Таблица 60

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ
 VCl_2 (тв), кал/моль

$-\Delta H^\circ_{f_{298}}$	$-\Delta G^\circ_{f_{298}}$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
147 000 ± 4 000	—	Из теплоты сгорания VCl_2	1914	Руфф и Фридрих	[159]
117 000 ± 20 000	106 600 ± 20 000	Оценка по ряду других галогенидов, $\Delta S_f = -35$ э. е.	1950	Бруэр	[236]
110 000 ± 1 000	99 000 ± 1 000	Из теплоты реакции восстановления VCl_2 водородом, $\Delta S_f = -37 \pm 1$ э. е.	1960	Щукарев и др.	[235]
От 135 000 до 88 000	—	Теоретический расчет из цикла Борна—Габера. Интервал значений — обычный интервал для ионного радиуса	1961	Барбер и др.	[218]
110 000	—	—	1962	Скляренко и др.	[233]
110 000	—	Расчет по II закону из данных [235]			
101 000	—	Расчет по III закону из данных [235]			
112 000	—	Расчет из теплоты диспропорционирования VCl_3	1966	Ма	[49]
106 000 ± 5 000	95 000 ± 5 000	Средняя величина, принятая автором			
Справочные данные					
108 000	97 000	Пересчет данных [159]	1952	Россини	[43]
121 000 ± 7 000	—	—	1958	Кубашевский и Эванс	[45]

Щукарев с сотрудниками [235] измеряли K_p для реакции восстановления VCl_2 (тв) водородом. Обработка этих данных методом Σ -функций дает для этой реакции $\Delta H^\circ_{f_{298}} = 66\,000$ кал/моль; используя для HCl (г) $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -122\,060$ кал/моль, получаем для VCl_2 $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -110\,040$. Расчет по III закону дает для реакции восстановления $\Delta H^\circ_{f_{298}} = 57\,000$ кал/моль, что приводит для VCl_2 к $\Delta H^\circ_{f_{298}} =$

$= -101\,000$ кал/моль. Третья величина получается из данных Оранской и др. [225], исследовавших равновесие реакции диспропорционирования VCl_3 :



для которой в интервале $673-923^\circ \text{K}$ $\lg P_{\text{VCl}_4} = 8,70-8350/T$. Расчет по III закону дает для этой реакции $\Delta H^\circ_{f_{298}} = 43\,000$ кал/моль. Комбинируя далее это значение с теплотами образования VCl_3 (тв) и VCl_4 (г) [49], получаем для VCl_2 (тв) $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -112\,000$ кал/моль.

Ввиду значительных расхождений в полученных таким образом значениях $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ VCl_2 в работе [49] принимается среднее значение (см. табл. 60). Эти же значения $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ и $\Delta G^\circ_{f_{298}}$ рекомендуются в настоящем справочнике.

Значения $\Delta H^\circ_{f_T}$ и $\Delta G^\circ_{f_T}$, по расчету Ма [49], приведены в табл. 58. Уравнение Кубашевского [45]:

$$\Delta G^\circ_{f_T} = -116\,380 + 62,2T - 875 \cdot 10^{-2} T \lg T.$$

Для изобарного потенциала образования жидкого VCl_2 методом э. д. с. получено [238]

$$\Delta G^\circ_{f_T} = -101\,100 - 25,3T, \quad (843 - 1083^\circ \text{K}).$$

§ 10. ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ VCl_3 ($M = 157,300$)

Кристаллическая структура. VCl_3 имеет ромбоэдрическую слоистую решетку типа BiI_3 , пространственная группа $R\bar{3}-C_{3i}^2$, постоянные решетки: $a = 6,743$ кХ; $\alpha = 52^\circ 55'$; $Z = 2$. При гексагональном индцировании: $a = 6,012$; $c = 17,34$ кХ; $c/a = 2,884$; $Z = 6$ [239]. По более новым данным [240], $a = 6,045 \pm 0,005$; $c = 17,45 \pm 0,02$ Å; $c/a = 2,892$.

Плотность. Пикнометрически найдено $d = 3,00$ г/см³ [219]. По более новым данным [239], для плотности VCl_3 найдено: пикнометрически 2,815, рентгенографически 2,868 г/см³.

Температура плавления. При нагревании VCl_3 разлагается.

Давление пара. Измерений с VCl_3 в качестве единственной твердой фазы не имеется, так как при температурах, при которых появляется измеримое давление, VCl_3 заметно разлагается на VCl_2 и VCl_4 .

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость между 52 и 287°K была измерена Шомейтом [241] (табл. 61). Как видно из этой таблицы, кривая C_p-T проходит через максимум при $T = 104,9^\circ \text{K}$. Поскольку эта аномалия затрудняет экстраполяцию кривой к 0°K , а также вследствие частичного совпадения с соответствующей кривой для VCl_2 , для VCl_3 ниже 52°K авторами [241] приняты те же величины C_p , что и для VCl_2 . Указанная аномалия связана с маг-

Таблица 61

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ТЕПЛОЕМКОСТЬ VCl_3 ,
ПО ШОМЕЙТУ [241],
кал/(моль·град)

T°, K	C_p	T°, K	C_p
52,5	6,709	145,7	17,31
73,6	10,25	175,5	19,04
92,8	14,32	206,0	20,21
104,1	18,54	246,6	21,27
110,9	14,65	286,6	22,06
125,2	15,78		

нитным превращением [110, с. 209]. Сглаженные величины низкотемпературной теплоемкости VCl_3 , рассчитанные Келли [85] по данным [241]:

T°, K	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p, \text{кал/(моль·град)}$	(0,21)	(2,30)	6,35	16,80	17,59	20,01	22,27

Из данных по энтальпии VCl_3 Кингом [223] рассчитано уравнение теплоемкости в интервале 298—900° K [45]:

$$C_p = 22,99 + 3,92 \cdot 10^{-3}T - 1,68 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \text{ (точность } \pm 2\%).$$

Для жидкого VCl_3 в работе [233] приводится $C_p = 29,0 \text{ кал/моль}$.

Энтальпия. На основании калориметрических данных Кинга [223] по энтальпии VCl_3 (343—902,5° K) Келли [73] рассчитал сглаженные величины $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ (табл. 62). Эти данные охвачены уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 22,99T + 1,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,68 \cdot 10^{-5}T^{-1} - 7592$$

с погрешностью 1%.

Энтропия. С помощью величин $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ Кингом [223] рассчитан прирост энтропии при нагревании VCl_3 (см. табл. 62). Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости Шомейтом [241] рассчитана стандартная энтропия твердого VCl_3 :

$$S_{298}^\circ = 31,3 \pm 0,4 \text{ э. е.}$$

Экстраполяция к 0° K вносит в эту величину $S_{52}^\circ = 4,04 \text{ э. е.}$ Указанное значение S_{298}° получено без учета магнитного вклада в энтропию. Аномалия кривой теплоемкости привносит в величину $S_{112,20}^\circ - S_{89,12}^\circ = 3,587$ лишь 0,73 э. е. С учетом заметной магнитной части для энтропии VCl_3 в работе [236] рассчитано

$$S_{298}^\circ = 33 \pm 7 \text{ э. е.}$$

Таблица 62
ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА
И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ
 VCl_3 (тв), ПО [73, 49]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_f^\circ T$ кал/моль	$-\Delta G_f^\circ T$ кал/моль
298,15	0	0,00	140 000	123 450
400	2 360	6,80	139 550	117 900
500	4 730	12,09	139 050	112 550
600	7 180	16,55	138 550	107 300
700	9 700	20,43	138 050	102 100
800	12 270	23,85	137 500	97 000
900	14 860	26,90	136 900	92 000

Для термодинамических расчетов следует пользоваться соответствующей величиной без учета магнитного вклада.

Функция Φ . Для функции $\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ Бруэром [236] рассчитаны две величины: $\Phi_{300}^\circ = 35,63$ и $\Phi_{1000}^\circ = 45,2 \text{ э. е.}$ Необходимые значения Φ_T° легко могут быть получены с помощью данных табл. 62 по формуле

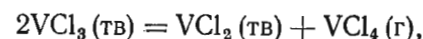
$$\Phi_T^\circ = -(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T + S_T^\circ.$$

Теплота и изобарный потенциал образования (табл. 63). Критический анализ этих величин с учетом новейших термодинамических данных был сделан Ма [49]. Это позволило сузить интервал между величинами, полученными разными методами, до 4000 кал/моль и рекомендовать для средней величины $\Delta H_f^\circ = -140 000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$. Авторы настоящего справочника также рекомендуют эту величину. Величины, рекомендованные в справочниках Россини [43], Кубашевского [45], должны быть признаны неудовлетворительными.

Для стандартного изобарного потенциала образования VCl_3 , так же как и в [49], следует принять $\Delta G_f^\circ = -123 450 \text{ кал/моль}$.

Величины ΔH_f° и ΔG_f° приведены в табл. 62.

Термическая диссоциация. При нагревании до темно-красного каления в токе азота VCl_3 разлагается на газообразный тетрахлорид VCl_4 и твердый VCl_2 [227]. В струе аргона начало этой реакции отмечено при 605° C [246]. Равновесное давление P_{VCl_4} для реакции



измеренное в работе [225] методом потока в интервале 673—923° K,

$$\lg P_{\text{VCl}_4} (\text{мм рт. ст.}) = -8350/T + 11,58,$$

откуда средние теплота и энтропия этой реакции

$$\Delta H_{800}^\circ = 38000 \pm 1000 \text{ кал/моль}, \Delta S_{800}^\circ = 39,6 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

Измерения статическим методом при 798—948° K дали

$$\lg P_{\text{VCl}_4} (\text{мм рт. ст.}) = -8237/T + (11,449 \pm 0,025) \text{ и}$$

$$\Delta H_{873}^\circ = 37700 \pm 600 \text{ кал/моль}, \Delta S_{873}^\circ = 39,2 \pm 0,3 \text{ э. е.},$$

что находится в хорошем согласии с [218]. Давление диссоциации в 1 ат достигается при $688 \pm 3^\circ \text{C}$.

В работе [240] дифференциальным вариантом метода Кнудсена для той же реакции определено в интервале 625—740° K

$$\lg P_{\text{VCl}_4} (\text{мм рт. ст.}) = -7801/T + 9,84,$$

откуда $\Delta H_{683}^\circ = 36 000 \pm 1000 \text{ кал/моль}$; $\Delta S_{683}^\circ = 32 \pm 1 \text{ э. е.}$

Таблица 63

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ VCl_3 (тв), кал/моль

$-\Delta H_{298}^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
187 000 ± 8 000	Измерение теплоты сгорания	1914	Руфф и Фридрих	[159]
139 000 ± 30 000	Оценка путем сравнительного расчета по галогенидам V	1950	Бруэр и др.	[236]
145 000	Теоретический расчет из цикла Борна—Габер, энергии кристаллической решетки по формуле Капустинского	1961	Барбер и др.	[218]
143 000 ± 7 000	Путем интерполяции величин ΔH_f° для трихлоридов селена, титана, хрома, марганца и железа	1962	Скляренко и др.	[233]
143 000 ± 1 000	Из теплоты растворения VCl_3 в KOH , обогащенном H_2O_2	1962	Щукарев и др.	[242]
134 000	Из вновь определенной ΔH_f° для VCl_4 и равновесия между VCl_3 (тв) и газовой смесью $\text{VCl}_4\text{—Cl}_2$	1964	Гросс и Хайман	[244]
135 000 ± 1 000	Из равновесия реакции между VCl_3 (тв) и Cl_2 (г)	1965	Опперман *	
137 000 ± 1 000	Из равновесия реакции диспропорционирования VCl_3			
138 000	Из теплоты реакции $\text{VCl}_3(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{VCl}_4(\text{г})$ $\Delta H_{298}^\circ = 24\,700$ кал/моль рассчитано по III закону из данных [245]			
142 000	Исправленная величина Щукарева и др. [242] в соответствии со значением $\Delta H \text{ V}_2\text{O}_5$ по [104]	1966	Ма	[49]
140 000 ± 2 000	Средняя первых двух			
Справочные данные				
137 000	$\Delta G_{298}^\circ = -120\,000$, пересчитано из данных [159]	1952	Россини	[43]
165 000 ± 6 000	—	1958	Кубашевский и Эванс	[45]
134 000 ± 3 500	—	1967	Эванс	[360]

* Опперманн Н Diss. Dresden. T. U., 1965, S. 83.

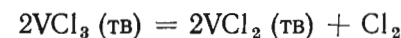
Еще в работе [225] было замечено, что при температуре выше 700°K наряду с диссоциацией происходит и сублимация VCl_3 . В работе [240] по содержанию VCl_3 в конденсате было также определено парциальное давление VCl_3 над твердой смесью $\text{VCl}_2\text{—VCl}_3$ при тех же температурах:

$$\lg P_{\text{VCl}_3} (\text{мм рт. ст.}) = -9777/T + 11,20,$$

откуда для реакции $\text{VCl}_3 (\text{тв}) = \text{VCl}_3 (\text{г})$ найдено $\Delta H_{s,298}^\circ = 47\,600$, $\Delta H_0^\circ = 50\,000$ кал/моль, $\Delta S_{298}^\circ = 54,7$ э. е.

Из этих данных следует, что давление VCl_3 даже при столь низких температурах (по сравнению с теми, при которых проведены измерения в работах [225, 243]) составляет заметную долю общего давления, например при 700°K расчет по последним двум уравнениям дает $P_{\text{VCl}_3} = 4,9 \cdot 10^{-2}$, а $P_{\text{VCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. В связи с этим данные работы ¹ следует рассматривать как кажущееся давление пара, а работы [243] — как общее давление пара VCl_4 и VCl_3 над смесью $\text{VCl}_3\text{—VCl}_2$. Большая разница в наклонах прямых $\lg P\text{—}1/T$ в работе [240] по сравнению с [225], очевидно, связана с началом реакции диссоциации VCl_3 .

Реакция диссоциации VCl_3 на низший хлорид и газообразный хлор



является высоко эндотермичной и имеет большой положительный изобарный потенциал и очень небольшое равновесное давление хлора. Поэтому термодинамически эта реакция менее выгодна. Величины ΔH_T° , ΔG_T° и P_{Cl_2} для этой реакции, по расчетам Ма [49], приведены в табл. 64.

Теплота, изобарный потенциал и равновесное давление VCl_4 для реакции диспропорционирования треххлористого ванадия



были рассчитаны Ма [49] и приводятся в табл. 65. Эта реакция так же эндотермична, но имеет менее положительный изобарный потенциал, который, кроме того, быстрее уменьшается с ростом температуры. Равновесное давление VCl_4 достигает 10^{-2} ат уже при 900°K .

Следует отметить, что рассчитанные в табл. 65 давления VCl_4 много меньше, чем экспериментально найденные Оранской и др. [228]. Это различие связано с тем, что принятая Ма [49] теплота образования VCl_2 на 6000 кал менее отрицательна, чем величина, выведенная из данных Оранской.

¹ См. примечание на стр. 30.

Таблица 64

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ Cl_2
РЕАКЦИИ $2\text{VCl}_3(\text{тв}) = 2\text{VCl}_2(\text{тв}) + \text{Cl}_2$

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H^\circ_T, \text{ кал/моль}$	$\Delta G^\circ_T, \text{ кал/моль}$	$P, \text{ ат}$
298,15	68 000	56 950	$1,83 \cdot 10^{-42}$
400	67 800	53 200	$8,57 \cdot 10^{-30}$
500	67 500	49 600	$2,13 \cdot 10^{-22}$
600	67 100	46 000	$1,73 \cdot 10^{-17}$
700	66 700	42 550	$5,22 \cdot 10^{-14}$
800	66 300	39 100	$2,11 \cdot 10^{-11}$
900	65 900	35 700	$2,12 \cdot 10^{-9}$

Таблица 65

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ VCl_4
ДЛЯ РЕАКЦИИ
 $2\text{VCl}_3(\text{тв}) = \text{VCl}_3(\text{тв}) + \text{VCl}_4(\text{г})$

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H^\circ_T, \text{ кал/моль}$	$\Delta G^\circ_T, \text{ кал/моль}$	$P, \text{ ат}$
298,15	48 850	34 550	$4,81 \cdot 10^{-26}$
400	48 350	29 750	$5,64 \cdot 10^{-17}$
500	47 850	25 100	$1,08 \cdot 10^{-11}$
600	47 300	20 600	$3,19 \cdot 10^{-8}$
700	46 650	16 200	$8,87 \cdot 10^{-6}$
800	45 950	11 850	$5,79 \cdot 10^{-4}$
900	45 250	7 650	$1,40 \cdot 10^{-2}$

§ 11. ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ VCl_4 ($M = 141,812$)

Тетрахлорид ванадия VCl_4 является очень легкоплавким соединением ($T_m = -26^\circ\text{C}$, $T_b = 160^\circ\text{C}$, или 433°K [45]). В настоящее время принимается $T_b = 424^\circ\text{K}$ [49].

Давление пара. В интервале температур точка плавления — точка кипения, давление пара VCl_4 описывается уравнением [45], [360]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -2875/T - 6,07 \lg T + 25,56,$$

которому соответствуют следующие величины: $\Delta H^\circ_{v424} = 7900 \pm 400$, $\Delta H^\circ_{s298} = 9500 \pm 300 \text{ кал/моль}$. В справочнике Ма [49] на основании критического анализа данных по давлению пара [245, 247, 248] для теплоты сублимации VCl_4 рекомендуется иметь $\Delta H^\circ_{s298} = 11050 \text{ кал/моль}$.

Теплота и изобарный потенциал испарения. Значения этих величин, а также давление пара VCl_4 в интервале от комнатной температуры до 500°K рассчитаны Ма [49] и приведены в табл. 66. В точке кипения 424°K принимается $\Delta H_v = 9000 \text{ кал/моль}$, $\Delta S_v = 21,2 \text{ э. е.}$

Теплоемкость и энтальпия. Теплоемкость и энтальпия жидкого VCl_4 не измерялись, поэтому эти данные основаны только на оценках. Склярено и др. [233] считали, что теплоемкость VCl_4 (ж) постоянна в интервале $298-443^\circ\text{K}$ и рассчитали для нее $C_p = 34,8 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$. В работе [289] предполагается, что она близка к теплоемкости TiCl_4 [$36,0 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$]. В этой же работе выполнен статистический расчет для газообразного VCl_4 ,

Таблица 66

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ,
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ИСПАРЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ
ПАРА VCl_4 (ж), ПО [49]

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H^\circ_s, \text{ кал/моль}$	$\Delta G^\circ_s, \text{ кал/моль}$	$P, \text{ ат}$
298,15	11 050	3000	$6,32 \times 10^{-3}$
350	10 200	1650	$9,06 \times 10^{-2}$
400	9 400	0550	$5,20 \times 10^{-1}$
424 *	9 000	0000	1,00
500	7 850	-1550	4,61

* Точка кипения VCl_4 .

Таблица 67

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА
И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ VCl_4 [49]

$T, ^\circ\text{K}$	$H^\circ_T - H^\circ_{298}, \text{ кал/моль}$	$S^\circ_T - S^\circ_{298}, \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$	$-\Delta H^\circ_f T, \text{ кал/моль}$	$\Delta G^\circ_f T, \text{ кал/моль}$
298,15	0	0,00	136 200	120 400
350	2075	6,41	135 300	117 750
400	4075	11,76	134 450	115 300
424 *	5035	14,09	134 050	114 150
500	8075	20,68	132 800	110 700

* Точка кипения VCl_4 .

по спектроскопическим данным, для молекулы VCl_4 в растворе (приведены ниже в табл. 69).

Значения энтальпии VCl_4 (ж) по оценке Ма [49] приведены в табл. 67.

Для стандартной энтропии VCl_4 (ж) Кубашевским [45] рекомендуется $S^\circ_{298} = 56,2 \pm 3,0 \text{ э. е.}$; по оценке Бруэра [231], $S^\circ_{298} = 61,0 \text{ э. е.}$; Ма [49] рекомендует округленную величину $S^\circ_{298} = 60 \text{ э. е.}$ Последняя величина является средней критической из всех предыдущих оценок и должна считаться наиболее надежной. Изменение энтропии с температурой, рассчитанное Ма [49], приведено в табл. 67.

Статистический расчет стандартной энтропии газообразного VCl_4 [49], основанный на спектроскопических данных [249, 250], дает $S^\circ_{298} = 86,9 \text{ э. е.}$, что несколько ниже величины $S^\circ_{298} = 87,58$, рассчитанной по более новым спектроскопическим данным Крайтоном с сотрудниками [251]. Поэтому последняя величина является более надежной. Изменения энтальпии и энтропии VCl_4 (г), по расчету Ма [49], приведены в табл. 68.

Полный расчет всех термодинамических функций VCl_4 (г) от комнатной температуры до 1500°K по спектральным данным был выполнен Крейтоном с сотрудниками [251] (табл. 69).

Теплота и изобарный потенциал образования (табл. 70). Единственной современной экспериментальной работой является исследование Гросса и Хаймана [252].

Таблица 68

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ $\text{VCl}_4(\text{г})$ [49]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H^\circ_f T$ кал/моль	$-\Delta G^\circ_f T$ кал/моль
298,15	0	0,00	125 150	117 400
400	2 405	6,93	125 050	114 750
500	4 850	12,38	124 950	112 250
600	7 335	16,91	124 850	109 700
700	9 845	20,79	124 750	107 200
800	12 375	24,16	124 700	104 700
900	14 920	27,16	124 650	102 200
1000	17 450	29,84	124 600	99 700
1100	20 025	32,28	—	—
1200	22 585	34,51	—	—
1300	25 145	36,56	—	—
1400	27 715	38,46	—	—
1500	30 285	40,23	—	—

Таблица 69

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНОГО VCl_4
ПО КРЕЙТОНУ С СОТРУДНИКАМИ [251]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$	$\lg K_p^\circ f$
	кал/(град·моль)			кал/моль			
298,15	22,96	87,58	70,11	5 200	125 970	118 220	86,65
300	22,99	87,72	70,22	5 250	125 970	118 170	86,08
400	24,08	94,50	75,48	7 610	125 880	115 580	63,16
500	24,66	99,94	79,84	10 050	125 770	113 010	49,40
600	25,00	104,47	83,58	12 530	125 690	110 480	40,25
700	25,21	108,34	86,85	15 040	125 600	104 950	33,71
800	25,35	111,72	89,75	17 540	125 520	105 440	28,81
900	25,45	114,81	92,36	20 110	125 440	102 920	25,00
1000	25,52	117,39	94,73	22 660	125 410	100 430	21,95
1100	25,58	119,83	96,90	25 210	125 390	97 920	19,46
1200	25,62	122,06	98,90	27 730	125 400	95 430	17,39
1300	25,65	124,11	100,76	30 340	125 440	92 930	15,63
1400	25,67	126,01	102,50	32 900	125 510	90 420	14,12
1500	25,69	127,78	104,13	35 470	125 610	87 900	12,81

Таблица 70

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $\text{VCl}_4(\text{ж})$, кал/моль

$-\Delta H^\circ_f$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
165 000	—	1914	Руфф и Фридрих	[159]
141 000	Расчет	1950	Бруэр	[231]
145 000	»	1962	Скляренко и др.	[233]
136 200 ± 400	Из теплоты сгорания ванадия в жидком хлоре	1964	Гросс и Хайман	[252]
Величины, рекомендованные в справочниках				
138 000	—	1952	Россини	[43]
136 200 ± 400	—	1966	Ма	[49]
136 200 ± 800	—	1967	{ Кубашевский и Эванс	[360]

Их величина считается в настоящее время (см. [49, 251]) самой надежной. Комбинация этой величины с теплотой испарения VCl_4 (11 050 кал/моль) дает для стандартной теплоты образования газообразного VCl_4 $\Delta H^\circ_f = -125 150$ кал/моль; это значение принимается в работе Ма [49]. Близкие значения получены также Крейтоном [251]: $\Delta H^\circ_f = -125 970$ и $\Delta H^\circ_f = -125 660$ кал/моль.

Теплоты и изобарные потенциалы образования жидкого и газообразного VCl_4 , по работам [49] и [251], приведены в табл. 67—69.

Из данных для газообразного VCl_4 (см. табл. 68, 69) предпочтение следует отдать приведенным в табл. 69 [251].

Термическая диссоциация. Теплота, изобарный потенциал и константа равновесия реакции диссоциации тетрахлорида ванадия на низший хлорид и газообразный хлор



по расчету Ма [49], приведены в табл. 71. Согласно этим данным, газообразный тетрахлорид ванадия будет нестабилен при температурах ниже 500°K и должен разлагаться по указанной реакции.

Таблица 71

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ
 $2\text{VCl}_4(\text{г}) = 2\text{VCl}_3(\text{тв}) + \text{Cl}_2$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$K_p = P_{\text{Cl}_2}/P_{\text{VCl}_4}^2$ атм ⁻¹
298,15	-29 700	-12 150	$7,92 \cdot 10^8$
400	-28 950	-6 300	$2,70 \cdot 10^3$
500	-28 250	-600	1,83
600	-27 450	4 850	$1,7 \cdot 10^{-2}$
700	-26 550	10 200	$6,64 \cdot 10^{-4}$
800	-25 600	15 400	$6,28 \cdot 10^{-5}$
900	-24 600	20 450	$1,09 \cdot 10^{-5}$

§ 12. НИЗШИЙ КАРБИД ВАНАДИЯ V_2C ($M = 113,893$)

В системе $V-C$, по данным [253], образуются только два карбида: V_2C и VC . Встречающиеся в старой литературе сведения о наличии в системе $V-C$ карбидов V_5C_3 , V_4C_3 , V_2C_3 и др. в дальнейшем не подтвердились. В связи с этим Алексеевым и Шварцманом [254] высказано предположение, что противоречивость этих данных обусловлена загрязнением образцов кислородом и азотом.

Область гомогенности. Обычно считается, что низший карбид ванадия не имеет области гомогенности [55, 75, 76]. Однако в ряде работ такая область обнаружена; так, Гуревичем и Ормонтом [93] найдено, что этот карбид, обозначенный как γ -фаза, существует в области составов $VC_{0,41}-VC_{0,50}$; Шёнберг [255] приводит несколько иные пределы для области гомогенности $VC_{0,37}-VC_{0,50}$; в работе [256] уточнена нижняя граница: $VC_{0,418}$.

Кристаллическая структура. V_2C имеет гексагональную плотноупакованную решетку типа $L'3$ с постоянными: $a = 2,90$; $c = 4,51$ Å; $c/a = 1,56$ [253]. В работе [93] найдено, что в области гомогенности этого карбида периоды решетки меняются от $a = 2,870$ и $c = 4,546$ кХ (для состава $VC_{0,41}$) до $a = 2,894$ и $c = 4,572$ кХ (для состава $VC_{0,50}$). Наиболее точные значения параметров решетки V_2C , полученные методом дифракции нейтронов, равны: $a_0 = 2,9043 \pm 0,0002$; $c_0 = 4,5793 \pm 0,0002$ Å [257].

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования. Экспериментальные данные по термодинамическим функциям V_2C в литературе отсутствуют. Большинство термодинамических величин, приводимых в литературе, получено оценкой.

Стандартная теплота образования V_2C оценена Уоррелом и Чипменом [258] $\Delta H^\circ_{f,298} = -35\,200 \pm 5000$ кал/моль; энтропия образования оценена Уоррелом [259] $\Delta S^\circ_{f,298} = -1,0 \pm 1,0$ э. е. Эти оценки вместе с предположением, что $\Delta C_p^f = 0$, были использованы Ма [49] для расчета таблицы теплот и изобарных потенциалов образования V_2C в интервале от 298 до 2000° К (табл. 72).

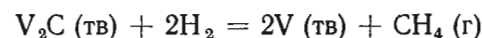
Таблица 72

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ V_2C (ТВ), ПО [49],
кал/моль

$T, ^\circ K$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$	$T, ^\circ K$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$
298,15	35 200	34 900	1200	35 200	34 000
400	35 200	34 800	1300	35 200	33 900
500	35 200	34 700	1400	35 200	33 800
600	35 200	34 600	1500	35 200	33 700
700	35 200	34 500	1600	35 200	33 600
800	35 200	34 400	1700	35 200	33 500
900	35 200	34 300	1800	35 200	33 400
1000	35 200	34 200	1900	35 200	33 300
1100	35 200	34 100	2000	35 200	33 200

Следует отметить, что эти оценки значительно отличаются от более ранних оценок Крикоряна [260]: $\Delta H^\circ_{f,298} = -19000 \pm 6000$, $\Delta G^\circ_{f,298} = -18\,400 \pm 6000$ кал/моль, принятых также в справочниках Сталла и Зинке [44] и Эллиота [46].

Однако по сравнению с данными единственной экспериментальной работы [261] вышеприведенные значения оказываются завышенными соответственно почти в три и в два раза. Алексеев и Шварцман [261] исследовали равновесие реакции



циркуляционным методом и в сочетании с известным уравнением для изобарного потенциала образования метана пришли к следующему выражению для изобарного потенциала образования V_2C :

$$\Delta G^\circ_{f,973-1273} = -11500 - 0,49T,$$

откуда следует (при допущении $\Delta C_p = 0$)

$$\Delta H^\circ_{f,298} = -11\,500 \text{ кал/моль и } \Delta S^\circ_{f,298} = -0,49 \text{ э. е.}$$

При этом сами авторы отмечают, что состав находящегося в равновесии карбида [254] остается неопределенным и можно лишь утверждать, что этот состав отвечает нижнему пределу концентраций углерода в области гомогенности, т. е. $VC_{0,37}$ или $VC_{0,41}$. Однако это обстоятельство не может вносить столь существенные искажения в значение ΔH°_f .

Авторы настоящего справочника считают, что пока не может быть рекомендовано надежное значение теплоты образования V_2C .

Для зависимости энтальпии образования V_2C от состава VC_x Волковой и Гельдом [256] предложено уравнение

$$\Delta H^\circ_{f,298} = -(10\,080 + 12\,820x) \pm 600 \text{ кал/г-атом } V,$$

которое дает для стехиометрического карбида V_2C $\Delta H^\circ_{f,298} = -36\,800 \pm 1300$ кал/моль, что близко к оценке Уоррела и Чипмена [258].

§ 13. ВЫСШИЙ КАРБИД ВАНАДИЯ VC ($M = 62,952$)

Область гомогенности. Считается, что высший или кубический карбид ванадия, обозначаемый иногда как δ - или ϵ -фаза в системе $V-C$, может существовать в пределах концентраций углерода, отвечающих формулам $VC_{0,75}-VC$ [262—264]. Однако литературные данные по этому вопросу противоречивы. Так, в работе [93] найдено, что ϵ -фаза характеризуется областью гомогенности от $VC_{0,63}$ до VC . Гельдом с сотрудниками¹ установлено, что в области

¹ Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. Тезисы доклада на семинаре по методам получения, физическим свойствам и электронному строению тугоплавких металлов и сплавов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1961, стр. 49.

1600—1700° С карбид ванадия имеет область гомогенности от $VC_{0,79}$ до $VC_{0,92}$, состав же VC вообще не достигается и при содержании углерода, большем, чем $VC_{0,92}$, выделяется свободный углерод. С другой стороны, указанные выше пределы $VC_{0,75}$ — VC были подтверждены Шёнбергом [266], который синтезировал карбид методом спекания порошков. Указание [93] на существование еще одной кубической фазы (δ), отвечающей формулам $VC_{0,60}$ — $VC_{0,63}$, в работе Гельда с сотрудниками¹ не подтвердилось.

По новейшим данным Стормса и Мак-Нейла [267], равновесное содержание углерода в карбиде ванадия не может превышать состава $VC_{0,88}$ при 1000° С (область гомогенности $VC_{0,73}$ — $VC_{0,88}$). К этой формуле, например, приведены термодинамические мольные величины в справочнике Ма [49]. Ввиду хорошего согласия в результатах последних работ¹ [267] следует считать установленные для области гомогенности пределы $VC_{0,76 \pm 0,03}$ — $VC_{0,90 \pm 0,02}$. Тем не менее приведенные ниже компилированные термодинамические величины относятся в большинстве случаев к карбиду состава VC ; это означает, что либо, эти данные были получены на образцах такого состава, либо, если состав не уточнялся, данные условно отнесены к составу VC .

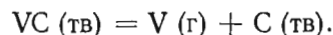
Кристаллическая структура. VC имеет кубическую гранецентрированную решетку типа $NaCl$ [268], пространственная группа $Fm\bar{3}m-O_h^5$. Постоянная решетки a , Å: 4,119 для $VC_{0,85}$ и 4,157 для $VC_{0,91}$ [269], причем a изменяется в этих пределах почти линейно. Менее точные данные, соответствующие пределам $VC_{0,83}$ — VC , равны 4,150—4,160 кХ.

К наиболее надежным данным о границах области гомогенности относятся результаты исследований Шнелла² для $VC_{0,748}$ $a = 4,128_5$ и для $VC_{0,923}$ $a = 4,168_6$ Å и [267]: $a = 4,1350 \pm 0,0006$ ($VC_{0,73}$) и $a = 4,1663 \pm 0,0006$ Å ($VC_{0,88}$).

Плотность (табл. 73). Для средней величины можно принять $d = 5,6 \pm 0,1$ г/см³.

Температура плавления (табл. 74). Как видно, данные этой сводки колеблются в пределах 2560—2850° С. С наибольшим доверием следует относиться к величине 2650° С, полученной в последней работе [267].

Давление пара. Карбид ванадия, очевидно, не сублимирует. Фужиширо [274] исследовал испарение карбида ванадия состава $VC_{0,992}$ методом Кнудсена при 2346—2545° К. Анализ конденсата показал, что он состоит из чистого ванадия. Следовательно, VC не возгоняется, а диссоциирует по реакции



Соответствующие литературные данные по давлению диссоциации VC приведены на с. 81.

¹ См. сноску на стр. 75.

² Schnell U. D. Diss. Freiburg i. Br., 1960.

Т а б л и ц а 73

ПЛОТНОСТЬ, VC (тв), г/см³

Точный состав карбида	d	Метод, условия	Год	Автор	Литературный источник
—	5,36	Пикнометрический	1896	Муассан	[271]
—	5,4048	Пикнометрический, $D^{18,7}$	1912	Руфф и Мартин	[272]
—	5,25	Рентгенографический	1925	Беккер и Эберт	[268]
$a = 4,146$ кХ	5,48	Пикнометрический	1940	Краускопф и др.	[273]
$a = 4,138$ кХ	5,22	»			
—	5,77	Рентгенографический			
$VC_{0,92}$	5,41	Пикнометрический	1960	Шнелль *	[269]
$VC_{0,85}$	5,55	Рентгенографический			
(δ -фаза)	5,55	Пикнометрический			
$VC_{0,80}$	5,66	Рентгенографический	1961	Алямовский и др.	[269]
$VC_{0,78}$	5,60	Пикнометрический			
$VC_{0,91}$	5,59	Рентгенографический			
$VC_{0,73}$	5,57	Пикнометрический	1961	То же	[269]
$VC_{0,78}$	5,68	Рентгенографический			
$VC_{0,83}$	5,59	Пикнометрический			
$VC_{0,73}$	5,628	Рентгенографический	1962	Стормс и Мак-Нейл	[267]
$VC_{0,78}$	5,611	»			
$VC_{0,83}$	5,644	»			

* См. примечание на с. 76.

Т а б л и ц а 74

t , °С	T , °К	Год	Автор	Литературный источник
2750	3023	1912	Руфф и Мартин	[272]
2827	3100	1925	Фридрих и Ситтиг	[175]
2560	2833	—	Майер	(см. [110, 332])
2850	3123	1958	Кубашевский и Эванс	[45]
2650 ± 35	2923	1962	Стормс и Мак-Нейл	[267]

Температура кипения VC , по оценке Мотта [275], 3900° С.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость VC в интервале 52—297° К измерена Шомейтом и Келли [276] (табл. 75). Сглаженные величины C_p для VC , по Келли [83]:

T , °К	10	25	50	100	150	200	298,15
C_p , кал/(моль·град)	(0,00)	0,07	0,52	2,51	4,42	5,92	7,97

Основываясь на данных Стормса и Мак-Нейла [267], согласно которым предельное равновесное содержание C в карбиде ванадия

отвечает формуле $VC_{0,88}$, Ма [49] исправила данные Келли [83], пересчитав его величины на 1 моль $VC_{0,88}$:

$T, ^\circ K$	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p, \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$	(0,00)	(0,07)	0,51	2,46	4,33	5,78	7,72

Та же процедура была выполнена Ма для энтальпии и энтропии. Молярная теплоемкость VC в интервале $298-1600^\circ K$ может быть вычислена по уравнению

$$C_p = 9,18 + 3,30 \cdot 10^{-3} T - 1,95 \cdot 10^{-5} T^2,$$

найденному из данных Кинга [277] по энтальпии VC . По оценке Кубашевского [45], точность уравнения $\pm 1,5\%$.

Энтальпия. Опытные данные Кинга [277] по энтальпии VC приведены в табл. 76. Они охвачены уравнением $H_T^\circ - H_{298}^\circ = 9,18T + 1,65 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,95 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 3538$ (точность $\pm 1\%$, интервал $298-1600^\circ K$). Эти же данные, приведенные Ма [48] к формуле $VC_{0,88}$, представлены в табл. 77.

Таблица 75

МОЛЯНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ VC ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ, ПО [276],
кал/(град·моль)

$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p
52,5	0,5895	115,1	3,152	216,2	6,326
60,2	0,8509	135,1	3,894	235,8	6,774
68,5	1,175	155,3	4,595	256,2	7,202
77,0	1,532	175,5	5,237	276,2	7,577
94,7	2,287	195,9	5,809	297,0	7,955
104,4	2,696	205,8	6,062	298,16	(7,970)

Таблица 76

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ VC , ПО КИНГУ [257],
 $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1206 \text{ кал/моль}$ [251]; $S_{298}^\circ = 6,77 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$ [249]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)
400	890	2,55	1000	7 500	12,43
500	1850	4,70	1100	8 770	13,64
600	2870	6,55	1200	10 060	14,76
700	3950	8,22	1300	11 380	15,81
800	5090	9,74	1400	12 720	16,80
900	6280	11,14	1500	14 080	17,74
			1600	15 450	18,63

Таблица 77

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ $VC_{0,88}$ (гв) [49]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_T^\circ$ кал/моль	$-\Delta G_T^\circ$ кал/моль	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta H_T^\circ$ кал/моль	$-\Delta G_T^\circ$ кал/моль
298,15	0	0,00	24 350	23 950	1200	9 595	14,11	24 350	22 750
400	860	2,46	24 350	23 800	1300	10 850	15,10	24 350	22 600
500	1780	4,53	24 350	23 650	1400	12 120	16,04	24 400	22 450
600	2755	6,30	24 350	23 550	1500	13 415	16,94	24 500	22 300
700	3785	7,89	24 350	23 400	1600	14 710	17,78	24 600	22 200
800	4870	9,33	24 350	23 250	1700	16 020	18,58	24 750	22 050
900	6000	10,67	24 350	23 150	1800	17 340	19,33	24 900	21 900
1000	7170	11,89	24 350	23 000	1900	18 670	20,05	25 050	21 700
1100	8370	13,04	24 350	22 900	2000	20 005	20,73	25 250	21 500

Стандартное изменение энтальпии VC , согласно Маргрейву [278], $H_T^\circ - H_{298}^\circ = 1206 \text{ кал/моль}$.

Энтропия. Интегрированием площади под кривой теплоемкости Шомейт и Келли [276] рассчитали для VC

$$S_{298}^\circ = 6,77 \pm 0,03 \text{ э. е.}$$

Экстраполяция кривой к $0^\circ K$ вносит в эту величину $S_{52} = 0,2 \text{ э. е.}$ Согласно Ма [49], энтропия $VC_{0,88}$ $S_{298}^\circ = 6,61 \pm 0,03 \text{ э. е.}$ Изменения энтропии VC в интервале $400-1600^\circ K$ и $VC_{0,88}$ в интервале $400-2000^\circ K$ представлены в табл. 76, 77 соответственно. Обе таблицы основаны на одних и тех же данных по энтальпии Кинга [277].

Теплота образования (табл. 78). Данные последних трех работ находятся между собой в хорошем согласии и являются наиболее надежными. Авторы настоящего справочника в соответствии со сводкой Ма [49] рекомендуют как для VC , так и для $VC_{0,88}$ одинаковую величину $\Delta H_{298}^\circ = -24 350 \pm 400 \text{ кал/моль}$.

Значительные различия данных могут быть связаны как с заметным содержанием кислорода в карбиде (например, в виде оксикарбида [204]), так и с невысокой точностью использованных методов.

Уравнение для зависимости теплоты образования карбида ванадия от состава VC_x составлено Волковой и Гельдом [256]:

$$\Delta H_{298}^\circ = -(11 550 + 15120x) \pm 1600 \text{ кал/г-атом V.}$$

Это уравнение дает для стехиометрического VC $\Delta H_{298}^\circ = -33 000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$, что сильно отличается от принятой величины,

Таблица 78

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ VC, кал/моль

$-\Delta H^\circ_f$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
49 500	Калориметрический	1956	Гаев	[279]
28 000	—	1956	Кемпбелл	[280]
30 200	—	1957	Самсонов	[134]
22 700 ± 5 000	Рассчитано из эффузионных измерений равновесия VC = V (г) + C (графит)	1962	Фуџиширо и Гоксен	[281]
23 600	Оценка, принимая ΔH°_f пропорциональным TiO_2 , VO_2 , CrO_2 и TiC , VC_4 и CrC			
22 200	То же, для TiN , VN и TiC , VC			
43 000	Калориметрический для фазы состава $\text{VC}_{0,91}\text{O}_{0,04}$	1963	Гуревич	[282]
24 350 ± 400 *	Сжигания	1963	Ма	[283]
24 500 ± 2 000	Сжигания для $\text{VC}_{0,76-0,80}$	1963	Волкова и др.	[284]
24 100 ± 700	Из измерения равновесия в системе CO—C—VC— V_2O_5	1964	Уоррелл и Чипмен	[258]

* Принята Ма [49] для $\text{VC}_{0,88}$.

Значения ΔH°_f в интервале 298—2000° К, приведенные в табл. 77, являются наиболее надежными.

Энтропия образования. По уравнению $\text{V (тв)} + \text{C (графит)} = \text{VC (тв)}$ из стандартных энтропий, рекомендованных в этом справочнике, $\Delta S^\circ_{298} = -1,50 \pm 0,2$ э. е. В других работах приводятся близкие величины: $-1,6$ [280]; $-1,5$ э. е. [258].

Изобарный потенциал образования дан в табл. 79. Наиболее надежными считаются данные последних трех работ, которые близки между собой. Причины некоторого различия данных, полученных в разных работах, очевидно, те же, что и для результатов определения теплоты образования. Для металлургических расчетов авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться величиной Ма [49] $\Delta G^\circ_f = -24 000 \pm 500$ кал/моль.

Уравнение для своих данных приводят Шварцман [288]

$$\Delta G^\circ_f = -23 300 - 1,37 T,$$

Фуџиширо [274]

$$\Delta G^\circ_f = -23 300 + 2,0T (\pm 5000 \text{ кал/моль})$$

и Уоррелл и Чипмен [258]

$$\Delta G^\circ_f = -22 200 + 1,5T (\pm 2000 \text{ кал/моль}).$$

Таблица 79

СТАНДАРТНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ VC, кал/моль

$-\Delta G^\circ_f$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
12 000	Расчет из данных [285] по равновесию в системе CO—V—VC—VO	1953	Ричардсон	[286]
27 524	Калориметрический	1953	Меерсон и Уманский	[287]
27 500	—	1956	Кемпбелл	[280]
22 200 ± 5 000	Рассчитано из эффузионных измерений равновесия VC = V (г) + C (графит)	1962	Фуџиширо и Гоксен	[281]
23 700	Расчет	1962	Шварцман	[288]
23 600 ± 700	Расчет из ΔH°_{298}	1964	Уоррелл и Чипмен	[258]
23 950 ± 400	Расчет из ΔH°_{299} , принято для $\text{VC}_{0,88}$	1966	Ма	[49]

Для практических расчетов можно пользоваться значениями, рассчитанными Ма [49] в интервале 298—2000° К (см. табл. 78). Эти величины соответствуют принятым в настоящем справочнике значениям ΔH°_f и ΔG°_f .

Термическая диссоциация. Давление диссоциации VC по реакции $\text{VC (тв)} = \text{V (г)} + \text{C (графит)}$ исследовалось Фуџиширо [274] эффузионным методом при 2346—2545° К (табл. 80). В опытах использовалась графитовая ячейка, исследуемый карбид содержал 80,92% V и 18,89% C; результаты представлены уравнением

$$\lg P_V (\text{ам}) = -30 400/T + 7,50,$$

откуда для изобарного потенциала реакции

$$\Delta G^\circ_f = 139100 - 34,32T.$$

По III закону рассчитано для этой реакции $\Delta H^\circ_{298} = 144 600 \pm \pm 2000$ кал/моль. В этой работе не учитывалось испарение углерода из эффузионной камеры. С учетом необходимых поправок Фуџиширо и Гоксен [289] описали свои данные несколько отличным уравнением

$$\lg P_V (\text{ам}) = -30 700/T + 7,63,$$

которое справедливо в интервале $2400 \pm 200^\circ$ К. Давление диссоциации VC, рассчитанное по этому уравнению, представлено в табл. 81.

Таблица 80

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ VC
(ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ
ФУЖИШИРО [274])

T, °K	P·10 ⁵ , ат	T, °K	P·10 ⁵ , ат
2346	0,359	2503	1,773
2377	0,498	2513	2,147
2398	0,537	2524	2,616
2450	1,297	2534	3,187
2492	1,974	2545	2,927

Таблица 81

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ VC
(РАССЧИТАНО ПО УРАВНЕНИЮ
ФУЖИШИРО И ГОКСЕНА [289])

T, °K	P·10 ⁵ , ат	T, °K	P·10 ⁵ , ат
2200	0,083	2400	0,929
2250	0,099	2450	2,55
2300	0,447	2500	5,44
2350	0,680	2550	7,63
		2600	9,14

Для изобарного потенциала получено уравнение

$$\Delta G_T^\circ = 140\,450 - 34,41\,T,$$

которое позволяет уточнить стандартную теплоту диссоциации VC $\Delta H_{298}^\circ = 145\,700 \pm 2000$ кал/моль. Однако, как отмечается в работе [258], ошибка, связанная с испарением через поры графитовой ячейки и испарением самого графита, может все же достигать ± 5000 кал/моль.

§ 14. НИТРИД ВАНАДИЯ VN ($M = 64,948_1$)Область гомогенности от VN_{0,71} до VN.

Кристаллическая структура. VN имеет кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки a , согласно [12], равен 4,128 Å. В отдельных работах для периода решетки приводятся величины в пределах $4,138 \pm 0,002$ Å. С изменением состава нитрида ванадия в пределах области гомогенности параметр a изменяется линейно от 4,072 для VN_{0,71} до 4,173 для VN_{1,00} [290] или, точнее, от 4,0662 до 4,1398 Å [291].

При нагревании стехиометрическое соединение VN сохраняется лишь после рекристаллизации при 1000°С, в противном случае состав может меняться от V_{0,96}N при 600°С до V_{1,20}N при 1400°С [292].

Плотность (табл. 82). В области гомогенности изменение плотности в зависимости от состава определено Ганом [298]:

Состав	VN _{1,00}	VN _{0,85}	VN _{0,72}	VN _{0,38}
D_4^{25} , г/см ³	6,040	5,988	5,972	5,967

Термическое расширение. Линейный коэффициент термического расширения между 20 и 1100° равен $9,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для VN_{0,93} [299].

Таблица 82

ПЛОТНОСТЬ VN, г/см³

d	Год	Литературный источник	Примечание
5,63	1912	[293]	Содержит 76,32% V
5,63	1933	[294]	Пикнометрический метод
5,46			Рентгенографический метод
5,62	1940	[295]	Пикнометрический метод при 1100°С
6,04			Рентгенографический метод
6,09	1947—1948	[296]	Рентгенографический метод
6,10	1960	[297]	Соответственно 67% от теоретической плотности

Температура плавления. Согласно прямым определениям [300], в атмосфере N₂ нитрид ванадия плавится при 2050°С, испытывая при этом частичное разложение. Россини [43] приводит близкое значение 2027°С, или 2300°К. По данным исследования Ошерина [301], точка плавления значительно выше и равна 2630°К.

Давление пара. Давление диссоциации VN, по [302], составляет 0,22 мм рт. ст. при 1203°С и 1,5 мм рт. ст. при 1271°С.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость VN (52—297°К) измерена в работе [276] (табл. 83). На основании этих данных Келли и Кингом [85] рассчитаны сглаженные величины теплоемкости VN:

T, °K	10	25	50	100	150	200	298,15
C_p , кал/(моль·град)	(0,01)	(0,17)	1,14	3,61	5,57	7,10	9,08

Таблица 83

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ VN, ПО ШОМЕЙТУ
И КЕЛЛИ [276], кал/(град·моль)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
52,6	1,272	94,7	3,376	165,4	6,085	246,1	8,159
56,7	1,484	104,5	3,809	175,3	6,415	256,1	8,379
60,9	1,702	115,1	4,255	185,6	6,700	266,0	8,546
65,1	1,925	125,1	4,649	195,9	6,980	276,0	8,727
69,4	2,150	135,0	5,036	205,8	7,244	286,1	8,899
73,5	2,365	145,6	5,413	216,1	7,483	296,3	9,053
80,0	2,688	155,5	5,759	226,1	7,727	298,16	(9,080)
84,8	2,917			235,8	7,925		

Средние удельные теплоемкости при обычных температурах измерялись ранее только Сатоном [303] в медном калориметре. Эти значения в интервале от 0 до 99,6; 305,3 и 458,6° С соответственно равны 0,1450; 0,1633 и 0,1750 кал/(г·град). Соответствующие интерполяционные уравнения:

для средней удельной теплоемкости

$$\bar{c}_p = 0,1351 + 1,032 \cdot 10^{-4}t - 3,522 \cdot 10^{-8}t^2;$$

для истинной удельной теплоемкости

$$c_p = 0,1351 + 2,064 \cdot 10^{-4}t - 1,057 \cdot 10^{-7}t^2.$$

Согласно этому уравнению, для мольной теплоемкости VN Сатон [303] приводит значения:

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	300	500
$C_p, \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$	9,109	10,05	12,18	13,77

Эти величины заметно отличаются от значений, вычисленных по уравнению Келли [73]:

$$C_p = 10,94 + 2,10 \cdot 10^{-3}T - 2,21 \cdot 10^{-5}T^2$$

$$[C_{p298} = 9,080 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}]$$

на основании данных Кинга [277] по энтальпии VN в интервале 400—1600° К.

Энтальпия. Опытные данные по энтальпии VN при температурах от 408 до 1611° К получены Кингом [277] и приняты в справочнике Келли [72] и Ма [49] (табл. 84). Эти данные охвачены уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 10,94T + 1,05 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,21 \cdot 10^{-5}T^3 - 4096.$$

Энтропия. По данным для теплоемкости VN при низких температурах графическим интегрированием найдено [276]

$$S_{298}^\circ = 8,91 \pm 0,04 \text{ э. е.};$$

экстраполяция к 0° К вносит в эту величину $S_{52} = 0,91 \text{ э. е.}$

Теоретический расчет Кауфмана [304] подтверждает значение $S_{298}^\circ = 8,90 \text{ э. е.}$ Приращение энтропии при нагревании VN см. в табл. 84.

Теплота и изобарный потенциал образования (см. табл. 85). Старые данные [213, 303, 306] основаны лишь на двух измерениях (при 1476 и 1544° С) равновесия реакции термической диссоциации VN, выполненных в очень старой работе [130], и поэтому могут иметь лишь незначительную точность. На основании этих данных Келли [213] получены уравнения:

$$\Delta H_f^\circ = -41\,650 + 0,75T;$$

$$\Delta G_f^\circ = -41\,650 - 1,73T \lg T + 26,38T.$$

Таблица 84

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ
И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ VN (ТВ), ПО [49]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ э. е.	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	0	0,00	51 900	45 700
400	1 010	2,91	51 850	43 600
500	2 080	5,30	51 750	41 550
600	3 200	7,34	51 650	39 500
700	4 370	9,14	51 500	37 500
800	5 590	10,76	51 350	35 500
900	6 850	12,25	51 150	33 500
1000	8 130	13,60	51 000	31 550
1100	9 430	14,84	50 800	29 600
1200	10 750	15,99	50 650	27 700
1300	12 090	17,06	50 500	25 800
1400	13 450	18,07	50 400	23 900
1500	14 820	19,01	50 300	22 000
1600	16 200	19,90	50 250	20 150
1700	17 590	20,74	50 200	18 250
1800	18 990	21,54	50 200	16 350
1900	20 400	22,31	50 200	14 500
2000	21 820	23,04	50 200	12 600

Таблица 85

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ VN (ТВ), кал/моль

$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
78 000	—	При 0° К	1919	Слейд и Хигсон	[130]
60 000	—	Оценка по ряду нитридов	1934	Нейман и Крёгер	[305]
41 430	35 060	Расчет из данных Слейда и Хигсона [130] по давлению диссоциации VN	1937	Келли	[213]
66 000	—	Пересчет данных Келли по новой формуле для C_p	1937	Сатон	[303]
55 000	—	—	1947	Эппельбаум	[291]
42 000 ± ± 10 000 79 600	35 700 ± ± 10 000	Расчет из данных [130]	1953	Пирсон	[306]
51 880 ± 200	45 700 ± 200	При 0° К, оценка Из теплоты сгорания VN	1953 1963	Самсонов Ма	[307] [283]

В справочнике Эллиота [46] просто приняты величины Пирсона и Энде [306].

Новое значение теплоты образования VN получено Ма [283] путем измерения теплоты сгорания VN до VO_2 и V_2O с использованием литературных данных для теплот образования этих окислов (см. табл. 85). В настоящее время для ΔH°_f и ΔG°_f VN следует рекомендовать эти значения. Величины ΔH°_f и ΔG°_f в широком интервале температур, рассчитанные Ма [85], приведены в табл. 84.

Энтродия образования. Для реакции



из величин S°_{298} , рекомендованных в настоящем справочнике, $\Delta S^\circ_{298} = -20,9 \pm 0,1$ э. е. В справочнике [276] также из стандартных энтропий рассчитано $\Delta S^\circ_f = -21,0 \pm 0,1$ э. е.

Глава II

ТЕРМОДИНАМИКА ВАНАДИЯ. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

§ 15. РЕАКЦИИ С ОКИСЛАМИ ВАНАДИЯ

Восстановление водородом

VO_{1,7}. Восстановление VO_{1,7} водородом начинается с индукционного периода и протекает каталитически с образованием промежуточной фазы. Введение паров воды при 650—700° С или смеси VO_{1,7} с WO₃ и TiO₂ при 750° С ускоряет реакцию, добавка Cr₂O₃, наоборот, тормозит ее¹.

V₂O₃. Согласно термодинамическим расчетам Гулбрансена и Эндрю [157], восстановление V₂O₃ водородом при температурах ниже 1200° С не идет. По данным Фридриха и Зиттига [175], трехокись ванадия плавится в атмосфере водорода без разложения. Порошкообразный V₂O₃, спрессованный в штабики, нагревался в токе водорода до 1660, 1700 и 1850° С. Восстановление при 1700° С в течение 1 ч приводило к образованию VO или еще более обедненной кислородом фазы; при 1850° С происходило сильное спекание; при 1660° С происходило образование поверхностного слоя из V₂O₃ [52].

Восстановление трехокиси ванадия наблюдалось также Вартенбертом и др. [308] под давлением водорода ~5 ат при 1770° С и Бройем² под давлением водорода 17 ат в интервале 1600—1800° С.

Механизм восстановления V₂O₃ атомарным водородом подробно рассмотрен Багдасарьяном и Семенченко [309].

V₆O₁₃. Восстановление V₆O₁₃ водородом или NH₃ происходит с образованием VO₂ при 450, VO_{1,87} при 500 и V₂O₃ при 600° С. Окислы состава VO_{1,75-1,87} при дифференциальном термическом анализе не найдены [310]. Исследования Гельда и др. [311] по водородному восстановлению V₆O₁₃ в основном совпадают, при этом ими наблюдалась фаза VO_{1,87}.

V₂O₅. Еще в старых работах отмечалось, что V₂O₅ при прокаливании в токе водорода восстанавливается до V₂O₃ [312, 313]. Согласно Понгратцу (см. [110, с. 85]), восстановление заметно даже при пониженном давлении и низких температурах, при 300° С оно протекает примерно на 0,8% [314]. По данным Елютина и др. [315], восстановление пятиокиси ванадия водородом начинается при 380° С. При 100° С восстановление еще не идет, при 400° С оно

¹ Woitas G. D. Diss. Bonn, 1958.

² Brooy J. Diss. Danzig T., 1922.

происходит медленно до V_2O_3 [316]. В токе водорода при $400^\circ C$ $\sim 86\%$ V_2O_5 восстанавливается до V_2O_3 [317], причем уже незначительное загрязнение фосфором полностью останавливают восстановление до V_2O_3 [318]. В интервале $330-560^\circ C$ восстановление V_2O_5 до V_2O_3 идет через различные промежуточные соединения¹. Так, согласно данным [181, 319], при восстановлении V_2O_5 при температуре ниже $530^\circ C$ получают окислы предположительно состава $VO_{2,17}$, а при спекании выше $620^\circ C$ они переходят в VO_2 .

Электролитическое восстановление водородом спрессованных образцов (имеющих плотность до 50% от теоретической) начинается при $\sim 400^\circ C$ и протекает в интервале $550-600^\circ C$, главным образом до V_2O_3 . С ростом давления водорода восстановление усиливается. Изобары при 25 и 50 мм рт. ст. имеют почти линейный характер, при более высоких давлениях наблюдается перелом. Энергия активации этого процесса 20 000 ккал/моль. При $620^\circ C$ в восстановлении наблюдался четко выраженный индукционный период [320].

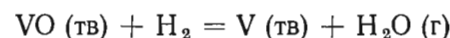
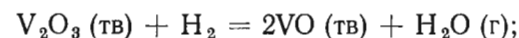
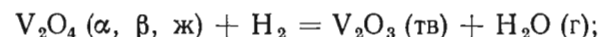
Восстановление пятиоксида ванадия при $600^\circ C$ приводит к образованию смеси окислов среднего состава $V_2O_{3,29}$, которая, по рентгеновским данным, содержит V_2O_3 . Повышение температуры восстановления до $1200^\circ C$ приводит к конечной стадии — образованию V_2O_3 . При неизотермическом восстановлении в интервале от 200 до $1200^\circ C$ образуются промежуточные продукты V_6O_{13} и V_2O_4 [311].

В статических условиях восстановление V_2O_5 начинается по границам зерен, образуется V_2O_3 . Вначале реакция автокаталитическая и заключается в образовании зародышей и их росте. При этом реакция протекает с постоянной скоростью до тех пор, пока границы зерен полностью не покроются V_2O_3 . В дальнейшем скорость реакции зависит от диффузионных процессов. В интервале $430-520^\circ C$ при давлении водорода 155 мм рт. ст. энергия активации диффузии составляет 25,4 ккал/моль, а при давлении 240 мм рт. ст. 20,8 ккал/моль [321]. Этот механизм восстановления V_2O_5 подтверждается измерениями в токе водорода при атмосферном давлении с шарообразными зёрнами пятиоксида ванадия (60—80 меш). Скорость реакции возрастает с увеличением скорости потока водорода. Следует также отметить, что скорость реакции зависит и от диффузии через пленку V_2O_3 , возникающей в процессе реакции образования воды [321].

При $500^\circ C$ пятиокись ванадия во всем объеме восстанавливается до V_2O_3 [322]. Восстановление протекает столь быстро, что V_2O_4 не обнаруживается [132]. Имеются данные о восстановлении V_2O_5 водородом до V_2O_3 при различных температурах: при $600^\circ C$ [324]; в течение 1 ч при 658 и $1000^\circ C$ [325]; при $700^\circ C$ [326]; при темно-красном калении [327]; при $1000^\circ C$ [104, 328]; при $1530^\circ C$ [329, 330] и, наконец, о восстановлении от V_2O_3 и до VO под давлением водорода 150 ат при $2000^\circ C$ [331].

¹ Stadler J. Diss. Tübingen, 1959.

Теплоты, изобарные потенциалы и константы равновесия реакций восстановления окислов ванадия



были недавно рассчитаны Ма [49] из термохимических данных (табл. 86—89). Результаты этих расчетов показывают, что водород эффективно восстанавливает пятиокись и тетраокись ванадия до трехокси при всех температурах в интервале $298-2000^\circ K$. Поэтому выбор рабочей температуры будет определять скорость реакции, а не термодинамическое равновесие. Однако дальнейшее восстановление трехокси водородом термодинамически неблагоприятно. При $2000^\circ K$ в условиях равновесия в моноокись превращается менее 3% V_2O_3 .

Таблица 86

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $V_2O_5 (\text{тв, ж}) + H_2 = V_2O_4 (\alpha, \beta, \text{ж}) + H_2O (\text{г})$

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ ккал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ ккал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$	$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ ккал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ ккал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$
298,15	—28 300	—30 450	$2,16 \cdot 10^{22}$	1100	—44 200	—36 300	$1,62 \cdot 10^7$
345 *1 (α)	—28 550	—30 750	$3,10 \cdot 10^{19}$	1200	—44 500	—35 550	$2,99 \cdot 10^6$
345 (β)	—26 500	—30 750	$3,10 \cdot 10^{19}$	1300	—44 800	—34 750	$6,98 \cdot 10^5$
400	—26 600	—31 500	$1,58 \cdot 10^{17}$	1400	—45 050	—34 000	$2,04 \cdot 10^5$
500	—26 850	—32 700	$1,92 \cdot 10^{14}$	1500	—45 300	—33 200	$6,90 \cdot 10^4$
600	—27 200	—33 800	$2,03 \cdot 10^{12}$	1600	—45 450	—32 400	$2,67 \cdot 10^4$
700	—27 500	—34 850	$7,66 \cdot 10^{10}$	1700	—45 550	—31 600	$1,15 \cdot 10^4$
800	—27 700	—35 950	$6,55 \cdot 10^9$	1800	—45 600	—30 750	$5,39 \cdot 10^3$
900	—27 900	—36 950	$9,33 \cdot 10^8$	1818 *3 (β)	—45 600	—30 550	$4,72 \cdot 10^3$
943 (тв) *2	—27 950	—37 300	$4,39 \cdot 10^8$	1818 (ж)	—18 400	—30 550	$4,72 \cdot 10^3$
943 (ж)	—43 500	—37 300	$4,39 \cdot 10^8$	1900	—17 600	—31 150	$3,82 \cdot 10^3$
1000	—43 800	—36 950	$1,20 \cdot 10^8$	2000	—16 700	—31 900	$3,08 \cdot 10^3$

*1 Точка превращения V_2O_4 .

*2 Точка плавления V_2O_5 .

*3 Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 87

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $V_2O_4 (\alpha, \beta, \text{ж}) + H_2 = V_2O_3 (\text{тв}) + H_2O (\text{г})$

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$	$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$
298,15	-7 950	-11 750	$4,10 \cdot 10^8$	1200	-12 800	-15 800	$7,55 \cdot 10^2$
345 (α) *	-8 000	-12 350	$6,47 \cdot 10^7$	1300	-13 050	-16 050	$5,04 \cdot 10^2$
345 (β)	-10 100	-12 350	$6,47 \cdot 10^7$	1400	-13 100	-16 250	$3,43 \cdot 10^2$
400	-10 350	-12 650	$8,38 \cdot 10^6$	1500	-13 050	-16 500	$2,52 \cdot 10^2$
500	-10 700	-13 200	$5,89 \cdot 10^5$	1600	-12 900	-16 700	$1,91 \cdot 10^2$
600	-10 950	-13 700	$9,93 \cdot 10^4$	1700	-12 700	-16 950	$1,50 \cdot 10^2$
700	-11 200	-14 100	$2,60 \cdot 10^4$	1800	-12 500	-17 200	$1,22 \cdot 10^2$
800	-11 500	-14 500	$9,27 \cdot 10^3$	1818 ** (β)	-12 450	-17 250	$1,19 \cdot 10^2$
900	-11 800	-14 900	$4,18 \cdot 10^3$	1818 (ж)	-39 650	-17 250	$1,19 \cdot 10^2$
1000	-12 100	-15 250	$2,13 \cdot 10^3$	1900	-40 200	-16 250	$7,36 \cdot 10^1$
1100	-12 450	-15 550	$1,22 \cdot 10^3$	2000	-40 750	-15 000	$4,35 \cdot 10^1$

* Точка перехода V_2O_4 .
** Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 88

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $V_2O_3 (\text{тв}) + H_2 = 2VO (\text{тв}) + H_2O (\text{г})$

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$	$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$
298,15	27 100	24 450	$1,24 \cdot 10^{-18}$	1200	25 100	18 500	$4,31 \cdot 10^{-4}$
400	26 850	23 550	$1,36 \cdot 10^{-13}$	1300	25 100	17 950	$9,59 \cdot 10^{-4}$
500	26 500	22 750	$1,13 \cdot 10^{-10}$	1400	25 000	17 400	$1,94 \cdot 10^{-3}$
600	26 200	22 050	$9,23 \cdot 10^{-9}$	1500	24 800	16 850	$3,52 \cdot 10^{-3}$
700	25 850	21 350	$2,17 \cdot 10^{-7}$	1600	24 550	16 300	$5,92 \cdot 10^{-3}$
800	25 600	20 750	$2,16 \cdot 10^{-6}$	1700	24 300	15 800	$9,23 \cdot 10^{-3}$
900	25 350	20 150	$1,26 \cdot 10^{-5}$	1800	24 000	15 300	$1,39 \cdot 10^{-2}$
1000	25 200	19 600	$5,18 \cdot 10^{-5}$	1900	23 650	14 850	$1,95 \cdot 10^{-2}$
1100	25 100	19 050	$1,65 \cdot 10^{-4}$	2000	23 300	14 350	$2,72 \cdot 10^{-2}$

Таблица 89

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИЯ $VO (\text{тв}) + H_2 = V (\text{тв}) + H_2O (\text{г})$

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$	$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$
298,15	45 400	42 000	$1,66 \cdot 10^{-31}$	1200	41 350	35 100	$4,04 \cdot 10^{-7}$
400	44 950	40 900	$4,50 \cdot 10^{-23}$	1300	40 900	34 600	$1,52 \cdot 10^{-6}$
500	44 500	39 950	$3,48 \cdot 10^{-18}$	1400	40 500	34 150	$4,69 \cdot 10^{-6}$
600	44 050	39 050	$5,92 \cdot 10^{-15}$	1500	40 100	33 700	$1,22 \cdot 10^{-5}$
700	43 600	38 250	$1,13 \cdot 10^{-12}$	1600	39 750	33 300	$2,82 \cdot 10^{-5}$
800	43 150	37 550	$5,58 \cdot 10^{-11}$	1700	39 400	32 900	$5,92 \cdot 10^{-5}$
900	42 700	36 850	$1,13 \cdot 10^{-9}$	1800	39 100	32 550	$1,12 \cdot 10^{-4}$
1000	42 250	36 250	$1,21 \cdot 10^{-8}$	1900	38 800	32 200	$1,99 \cdot 10^{-4}$
1100	41 800	35 650	$8,30 \cdot 10^{-8}$	2000	38 500	31 850	$3,33 \cdot 10^{-4}$

Восстановление углеродом

VO. Исследованию равновесия между VO, V, CO и C или VC при восстановлении VO углеродом посвящена работа Слейда и Хигсона [332]. Термодинамический расчет давления кислорода при восстановлении VO углеродом методом вакуумного переплава с учетом и без учета образования VC в интервале 1700—2000° К выполнен Клячко и др. [333].

V₂O₃. Восстановление трехокси ванадия углеродом исследовали Макунин и Поляков [334]. V₂O₃ брикетировалась с ламповой сажей и в течение 2 ч нагревалась от 900 до 1600° С при давлениях в интервале от 0,01 до 400 мм рт. ст. Восстановление начиналось при 900° С. Между 1000 и 1300° С наблюдался резкий подъем скорости восстановления. В этом температурном интервале повышение остаточного давления с 0,01 до 0,2 мм рт. ст. не оказывало заметного влияния на реакцию. Повышение давления до 400 мм рт. ст. вызывало бурное развитие реакции. В продуктах реакции обнаруживали VO, VC и V₂C. Выше 1300° С VO реагировал с V₂C и VC с образованием металлического ванадия. При 1600° С и давлении ниже 0,001 мм рт. ст. продукт реакции представлял собой твердый раствор 1% C и 1% O в ванадии. Выше 1600° С продукты реакции спекались, восстановление затухало. Размалывание и дальнейшая вакуумная обработка при давлениях от 0,0005 до 0,01 мм рт. ст. и температуре 1700° С позволяют снизить концентрацию углерода и кислорода [334].

Исследование Гельда, Матвеевко и Алямовского [335] показывает, что продуктами восстановления трехокси ванадия графитом или сажей в интервале 1100—1600° С являются оксикарбиды. Скорость реакции определяется диффузионными процессами. В начальной стадии реакция осуществляется путем химической адсорбции на границах зерен, в конечной стадии — диффузионным. Полнота восстановления при 1600° С в течение 20 мин составляет 75%, в течение 3 ч 90% [335].

Восстановление V_2O_3 углем, полученным из сахара, при 1750° С приводит к получению металлического ванадия, а при 2810° С за 5 мин — к образованию VC [52, 336].

Восстановление V_2O_3 при 1100° С углеродом в токе водорода в молибденовой лодочке также приводит к образованию VC [337]. Равновесие в системе V_2O_3 —C—CO экспериментально исследовалось Желанкиным, Кутцевым и Ормонтом [96].

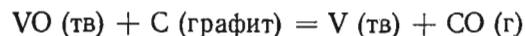
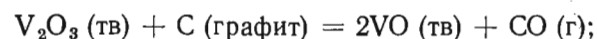
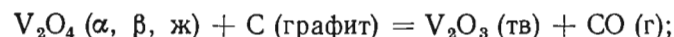
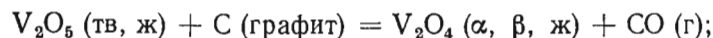
V_2O_5 . Согласно измерениям электропроводности, выполненным Елютиным и др. [315], восстановление спрессованных и спеченных смесей V_2O_5 —C начинается при 370° С; при 385° С оно начинается у спрессованных смесей V_2O_5 и ламповой сажи [338]; при 400° С — в вакууме у смесей с углем, полученным из сахара [336]. С помощью меченых атомов углерода ^{14}C [80] температура начала восстановления найдена равной 438° С; согласно термогравиметрическим измерениям в вакууме, с брикетированными смесями из V_2O_5 и C, восстановление начинается при 550° С. Рентгенографически найдено, что при 600° С образуется V_6O_{13} ; при 650° С — V_2O_4 [339]; при 750° С смесь уже состоит из V_6O_{13} , V_2O_4 и V_3O_5 ; выше 790° С — из V_2O_3 и карбидной фазы с примесью кислорода [335], при 700° С — из V_2O_4 ; при 1000° С — из V_2O_3 [336].

В интервале 600—1000° С кинетика восстановления V_2O_5 углеродом адсорбционная и автокаталитическая. Процесс характеризуется теплотой адсорбции 2,3 ккал/моль [81]. После 3-ч прокаливании достигается следующая степень восстановления (доля замещенного кислорода, %) при 600 и 650° С соответственно:

с графитом 9 и 12; с коксом 9 и 16; с сажей 11 и 18; с древесным углем 12 и 21. Добавка 2% K_2CO_3 ускоряет процесс [339].

Спрессованные таблетки из V_2O_5 и угля, полученного из сахара, при нагревании в вакууме электродугой в графитовом тигле образуют VC [340].

Термодинамические данные для реакций восстановления окислов ванадия углеродом



на основе современных термодинамических данных для веществ, участвующих в реакциях, рассчитаны Ма [49] (табл. 90—93)*. Согласно этим расчетам, реакция восстановления пятиокси ванадия до тетраокси протекает практически полностью при всех температурах в интервале 298—2000° К. Дальнейшее восстановление до более низших окислов термодинамически затруднительно в связи с понижением содержания кислорода и необходимостью применения более высоких температур. Теоретически равновесие реакции восстановления тетраокси ванадия до трехокси сдвигается вправо лишь при температурах выше 550° К, для реакции восстановления трехокси до моноокси — выше 1450° С и для конечного этапа — восстановления моноокси до металлического ванадия — выше 1900° К.

Таблица 90

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
РЕАКЦИИ $V_2O_5 \text{ (тв, ж)} + C \text{ (графит)} = V_2O_4 \text{ (}\alpha, \beta, \text{ ж)} + CO \text{ (г)}$

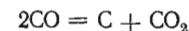
$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	3 050	—8 650	$2,15 \cdot 10^6$	1100	—11 700	—41 600	$1,85 \cdot 10^8$
345 (α) *1	3 000	—10 450	$4,23 \cdot 10^6$	1200	—12 050	—44 300	$1,17 \cdot 10^8$
345 (β)	5 050	—10 450	$4,23 \cdot 10^6$	1300	—12 400	—46 950	$7,85 \cdot 10^7$
400	5 150	—12 950	$1,22 \cdot 10^7$	1400	—12 700	—49 650	$5,61 \cdot 10^7$
500	5 100	—17 500	$4,51 \cdot 10^7$	1500	—12 000	—52 250	$4,11 \cdot 10^7$
600	4 950	—22 000	$1,02 \cdot 10^8$	1600	—12 250	—54 850	$3,12 \cdot 10^7$
700	4 850	—26 450	$1,82 \cdot 10^8$	1700	—13 500	—57 500	$2,47 \cdot 10^7$
800	4 700	—30 950	$2,87 \cdot 10^8$	1800	—13 650	—60 050	$1,95 \cdot 10^7$
900	4 550	—35 400	$3,97 \cdot 10^8$	1818 *3 (β)	—13 650	—60 500	$1,87 \cdot 10^7$
943 *2 (тв)	4 500	—37 250	$4,28 \cdot 10^8$	1818 (ж)	+13 550	—60 500	$1,87 \cdot 10^7$
943 (ж)	—11 100	—37 250	$4,28 \cdot 10^8$	1900	14 200	—63 850	$2,20 \cdot 10^7$
1000	—11 350	—38 900	$3,14 \cdot 10^8$	2000	15 000	—68 000	$2,68 \cdot 10^7$

*1 Точка превращения V_2O_4 .

*2 Точка плавления V_2O_5 .

*3 Точка плавления V_2O_4 .

* В действительности окись углерода при высоких температурах распадается:



(см. т. I, с. 192 настоящего справочника), хотя в отсутствие металлических катализаторов эта реакция выражена слабо. Поэтому истинные равновесные давления при высоких температурах могут отличаться от рассчитанных Ма [49] и приведенных в табл. 90—93.

Таблица 91

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
РЕАКЦИИ $V_2O_4 (\alpha, \beta, \text{ж}) + C (\text{графит}) = V_2O_3 (\text{тв}) + CO (\text{г})$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	23 450	10 100	$4,08 \cdot 10^{-8}$	1200	19 650	-24 550	$2,96 \cdot 10^4$
345 (α) *	23 500	8 000	$8,81 \cdot 10^{-6}$	1300	19 350	-28 250	$5,66 \cdot 10^4$
345 (β)	21 450	8 000	$8,81 \cdot 10^{-6}$	1400	19 250	-31 850	$9,44 \cdot 10^4$
400	21 400	5 850	$6,44 \cdot 10^{-4}$	1500	19 250	-35 550	$1,50 \cdot 10^5$
500	21 300	1 950	$1,38 \cdot 10^{-1}$	1600	19 300	-39 150	$2,24 \cdot 10^5$
600	21 200	-1 900	5,00	1700	19 350	-42 850	$3,21 \cdot 10^5$
700	21 100	-5 750	$6,19 \cdot 10^1$	1800	19 450	-46 500	$4,42 \cdot 10^5$
800	20 900	-9 550	$4,06 \cdot 10^2$	1818 (β) **	19 500	-47 200	$4,71 \cdot 10^5$
900	20 650	-13 400	$1,77 \cdot 10^3$	1818 (ж)	-7 700	-47 200	$4,71 \cdot 10^5$
1000	20 350	-17 150	$5,57 \cdot 10^3$	1900	-8 350	-48 900	$4,24 \cdot 10^5$
1100	20 000	-20 850	$1,39 \cdot 10^4$	2000	-9 050	-51 050	$3,78 \cdot 10^5$

* Точка превращения V_2O_4 .
** Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 92

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
РЕАКЦИИ $V_2O_5 (\text{тв}) + C (\text{графит}) = 2VO (\text{тв}) + CO (\text{г})$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	58 500	46 250	$1,23 \cdot 10^{-34}$	1200	57 600	9 750	$1,69 \cdot 10^{-2}$
400	58 550	42 050	$1,05 \cdot 10^{-23}$	1300	57 550	5 750	$1,08 \cdot 10^{-1}$
500	58 500	37 950	$2,64 \cdot 10^{-17}$	1400	57 350	1 750	$5,33 \cdot 10^{-1}$
600	58 350	33 850	$4,65 \cdot 10^{-13}$	1500	57 050	-2 200	2,10
700	58 200	29 750	$5,12 \cdot 10^{-10}$	1600	56 750	-6 150	6,92
800	58 000	25 700	$9,46 \cdot 10^{-8}$	1700	56 350	-10 100	$1,97 \cdot 10^1$
900	57 800	21 700	$5,38 \cdot 10^{-6}$	1800	55 950	-14 000	$5,02 \cdot 10^1$
1000	57 650	17 700	$1,36 \cdot 10^{-4}$	1900	55 500	-17 850	$1,12 \cdot 10^2$
1100	57 600	13 700	$1,88 \cdot 10^{-3}$	2000	55 000	-21 750	$2,37 \cdot 10^2$

Таблица 93

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
РЕАКЦИИ $VO (\text{тв}) + C (\text{графит}) = V (\text{тв}) + CO (\text{г})$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	76 750	63 800	$1,66 \cdot 10^{-47}$	1200	73 800	26 350	$1,58 \cdot 10^{-5}$
400	76 700	59 400	$3,47 \cdot 10^{-33}$	1300	73 300	22 400	$1,71 \cdot 10^{-4}$
500	76 500	55 100	$8,17 \cdot 10^{-25}$	1400	72 850	18 500	$1,29 \cdot 10^{-3}$
600	76 250	50 850	$2,98 \cdot 10^{-19}$	1500	72 400	14 650	$7,31 \cdot 10^{-3}$
700	75 900	46 650	$2,69 \cdot 10^{-15}$	1600	71 950	10 850	$3,30 \cdot 10^{-2}$
800	75 550	42 500	$2,45 \cdot 10^{-12}$	1700	71 500	7 000	$1,26 \cdot 10^{-1}$
900	75 150	38 400	$4,79 \cdot 10^{-10}$	1800	71 050	3 250	$4,06 \cdot 10^{-1}$
1000	74 700	34 300	$3,16 \cdot 10^{-8}$	1900	70 650	-500	1,15
1100	74 250	30 300	$9,46 \cdot 10^{-7}$	2000	70 200	-4 250	2,90

Восстановление окисью углерода

V_2O_3 . При температурах ниже 1200°C и давлении CO или CO_2 1 ат никакой реакции с V_2O_3 не наблюдалось [336].

V_2O_4 . Равновесие реакции



исследовалось Спенсером и Джастисом [341] методом струи в интервале $750-896^\circ \text{C}$. Из этих данных для константы равновесия $K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$ рассчитано уравнение

$$\lg K_p = 3530 T^{-1} - 0,8747.$$

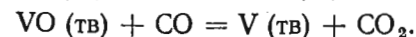
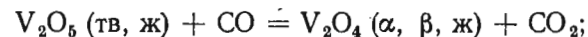
По этому уравнению:

$T, ^\circ C$	750	800	850	900
$K_p \cdot 10^{-2}$	3,76	2,60	1,84	1,36

Реакция V_2O_4 с CO протекает подобно реакции с водородом [157].

V_2O_5 . Пятиокись ванадия восстанавливается окисью углерода до V_2O_3 [30]. При недостатке CO восстановление протекает только до V_2O_4 . При 500°C реакция протекает медленно, выше 600°C — быстро [336]. При 600°C с смесью CO и CO_2 восстанавливает V_2O_5 до V_2O_3 [19]. В интервале $560-700^\circ \text{C}$ рентгенографическим и другими методами установлено образование V_6O_{13} , дальнейшее восстановление протекает ступенчато [342].

В целом процесс восстановления окислов ванадия окисью углерода до низших окислов или до металла описывается следующими реакциями:



Теплота, изобарный потенциал и константы равновесия этих реакций рассчитаны Ма [49] на основе современных термодинамических данных (табл. 94—97). Первые две реакции экзотермичны и изобарные потенциалы и константы равновесия благоприятствуют восстановлению во всем интервале температур. Последние две реакции, напротив, эндотермичны и имеют положительные изобарные потенциалы и неблагоприятные для восстановления значения K_p во всем интервале температур, что согласуется с экспериментальными данными. При 2000° К доля равновесного превращения трехокси ванадия в моноокись составляет ~0,6%, а доля равновесного превращения моноокси ванадия в металлический ванадий — менее 0,01%.

Сравнение данных о равновесиях восстановления окисью углерода и углеродом показывает, что двуокись углерода образуется преимущественно при температурах ниже 970° К, в то время как образование моноокси углерода происходит при более высоких температурах.

Таблица 94

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв, ж) + CO = V_2O_4 (α, β, ж) + CO_2

$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$
298,15	-38 150	-37 300	$2,12 \cdot 10^{27}$	1100	-52 250	-36 150	$1,53 \cdot 10^7$
345 (α) *1	-38 300	-37 150	$3,32 \cdot 10^{23}$	1200	-52 350	-34 700	$2,08 \cdot 10^6$
345 (β)	-36 250	-37 150	$3,32 \cdot 10^{23}$	1300	-52 400	-33 200	$3,77 \cdot 10^5$
400	-36 300	-37 300	$2,34 \cdot 10^{20}$	1400	-52 450	-31 750	$9,02 \cdot 10^4$
500	-36 400	-37 500	$2,54 \cdot 10^{16}$	1500	-52 500	-30 250	$2,55 \cdot 10^4$
600	-36 450	-37 700	$5,48 \cdot 10^{13}$	1600	-52 450	-28 750	$8,51 \cdot 10^3$
700	-36 500	-37 900	$6,85 \cdot 10^{11}$	1700	-52 350	-27 300	$3,22 \cdot 10^3$
800	-36 500	-38 150	$2,62 \cdot 10^{10}$	1800	-52 200	-25 800	$1,35 \cdot 10^3$
900	-36 450	-38 350	$2,04 \cdot 10^9$	1818 (β) **3	-52 200	-25 500	$1,16 \cdot 10^3$
943 *2 (тв)	-36 400	-38 350	$7,76 \cdot 10^8$	1818 (ж)	-25 000	-25 500	$1,16 \cdot 10^3$
943 (ж)	-51 950	-38 350	$7,76 \cdot 10^8$	1900	-24 050	-25 600	$8,81 \cdot 10^2$
1000	-52 100	-37 600	$1,65 \cdot 10^8$	2000	-22 950	-25 700	$6,40 \cdot 10^2$

*1 Точка перехода V_2O_4 .
*2 Точка плавления V_2O_5 .
*3 Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 95

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_4 (α, β, ж) + CO = V_2O_5 (тв) + CO_2

$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$
298,15	-17 750	-18 550	$4,03 \cdot 10^{18}$	1200	-20 650	-14 950	$5,26 \cdot 10^2$
345 (α) *	-17 800	-18 700	$6,81 \cdot 10^{11}$	1300	-20 700	-14 500	$2,72 \cdot 10^2$
345 (β)	-19 850	-18 700	$6,81 \cdot 10^{11}$	1400	-20 500	-14 000	$1,52 \cdot 10^2$
400	-20 050	-18 450	$1,24 \cdot 10^{10}$	1500	-20 200	-13 500	$9,29 \cdot 10$
500	-20 200	-18 050	$7,76 \cdot 10^7$	1600	-19 900	-13 050	$6,12 \cdot 10$
600	-20 200	-17 650	$2,69 \cdot 10^6$	1700	-19 550	-12 650	$4,19 \cdot 10$
700	-20 250	-17 200	$2,33 \cdot 10^5$	1800	-19 100	-12 250	$3,05 \cdot 10$
800	-20 300	-16 750	$3,72 \cdot 10^4$	1818 (β) **	-19 050	-12 200	$2,93 \cdot 10$
900	-20 350	-16 300	$9,14 \cdot 10^3$	1818 (ж)	-46 250	-12 200	$2,93 \cdot 10$
1000	-20 400	-15 850	$2,92 \cdot 10^3$	1900	-46 650	-10 700	$1,69 \cdot 10$
1100	-20 500	-15 400	$1,15 \cdot 10^3$	2000	-47 000	-8 750	9,04

* Точка перехода V_2O_4 .
** Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 96

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв) + CO = 2VO (тв) + CO_2

$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$
298,15	17 300	17 600	$1,21 \cdot 10^{-13}$	1200	17 300	19 350	$3,01 \cdot 10^{-4}$
400	17 150	17 750	$2,00 \cdot 10^{-10}$	1300	17 500	19 500	$5,19 \cdot 10^{-4}$
500	17 000	17 900	$1,49 \cdot 10^{-8}$	1400	17 600	19 650	$8,57 \cdot 10^{-4}$
600	16 900	18 100	$2,49 \cdot 10^{-7}$	1500	17 600	19 800	$1,30 \cdot 10^{-3}$
700	16 850	18 300	$1,92 \cdot 10^{-6}$	1600	17 550	19 950	$1,89 \cdot 10^{-3}$
800	16 800	18 550	$8,67 \cdot 10^{-6}$	1700	17 500	20 100	$2,58 \cdot 10^{-3}$
900	16 800	18 750	$2,77 \cdot 10^{-5}$	1800	17 350	20 250	$3,47 \cdot 10^{-3}$
1000	16 900	18 950	$7,11 \cdot 10^{-5}$	1900	17 200	20 400	$4,49 \cdot 10^{-3}$
1100	17 050	19 150	$1,55 \cdot 10^{-4}$	2000	17 050	20 550	$5,65 \cdot 10^{-3}$

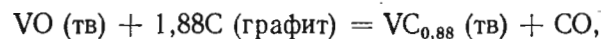
Таблица 97

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $VO (тв) + CO = V (тв) + CO_2$

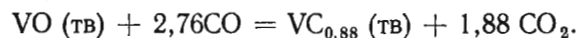
$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}$
298,15	35 550	35 200	$1,63 \cdot 10^{-26}$	1200	33 500	36 000	$2,81 \cdot 10^{-7}$
400	35 250	35 100	$6,64 \cdot 10^{-20}$	1300	33 300	36 200	$8,20 \cdot 10^{-7}$
500	35 000	35 100	$4,59 \cdot 10^{-16}$	1400	33 100	36 400	$2,07 \cdot 10^{-6}$
600	34 800	35 150	$1,60 \cdot 10^{-13}$	1500	32 900	36 650	$4,53 \cdot 10^{-6}$
700	34 550	35 200	$1,01 \cdot 10^{-11}$	1600	32 750	36 950	$9,00 \cdot 10^{-6}$
800	34 350	35 300	$2,24 \cdot 10^{-10}$	1700	32 600	37 200	$1,65 \cdot 10^{-5}$
900	34 150	35 450	$2,47 \cdot 10^{-9}$	1800	32 500	37 500	$2,80 \cdot 10^{-5}$
1000	33 950	35 600	$1,66 \cdot 10^{-8}$	1900	32 350	37 750	$4,58 \cdot 10^{-5}$
1100	33 700	35 800	$7,82 \cdot 10^{-8}$	2000	32 250	38 050	$6,92 \cdot 10^{-5}$

Другие реакции с окислами ванадия

Образование карбидов из моноокси ванадия. Образование карбида ванадия из моноокси возможно как при восстановлении углеродом



так и окисью углерода



Термодинамические данные для этих равновесий рассчитаны Ма [49] на основе современных термодинамических данных (табл. 98, 99). Реакция с графитом эндотермична во всем интервале температур от 298 до 2000° K, а изобарный потенциал начинает благоприятствовать восстановлению при температурах выше 1300° K. Реакция с моноокисью углерода в том же температурном интервале экзотермична, а изобарный потенциал благоприятен для восстановления лишь ниже 700° C.

Реакция моноокси ванадия с карбидом ванадия. Теплота, изобарный потенциал и равновесное давление для реакции

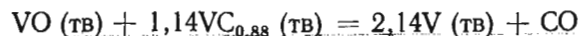


Таблица 98

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
РЕАКЦИИ $VO (тв) + 1,88C (графит) = VC_{0,88} (тв) + CO$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$P, ат$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$P, ат$
298,15	52 400	39 900	$5,85 \cdot 10^{-3}$	1200	49 450	3 600	$2,19 \cdot 10^{-1}$
400	52 350	35 600	$3,45 \cdot 10^{-20}$	1300	48 950	-200	1,08
500	52 150	31 450	$1,81 \cdot 10^{-14}$	1400	48 450	-3 950	4,14
600	51 900	27 300	$1,12 \cdot 10^{-10}$	1500	47 900	-7 650	$1,31 \cdot 10$
700	51 550	23 250	$5,43 \cdot 10^{-8}$	1600	47 350	-11 350	$3,53 \cdot 10$
800	51 200	19 250	$5,58 \cdot 10^{-6}$	1700	46 750	-15 050	$8,59 \cdot 10$
900	50 800	15 250	$2,00 \cdot 10^{-4}$	1800	46 150	-18 600	$1,82 \cdot 10^2$
1000	50 400	11 300	$3,36 \cdot 10^{-3}$	1900	45 600	-22 200	$3,56 \cdot 10^2$
1100	49 950	7 450	$3,33 \cdot 10^{-2}$	2000	44 950	-25 750	$6,49 \cdot 10^2$

Таблица 99

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $VO (тв) + 2,76CO = VC_{0,88} (тв) + 1,88CO_2$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}^{1,88}/P_{CO}^{2,76}$	$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = P_{CO_2}^{1,88}/P_{CO}^{2,76}$
298,15	-25 050	-13 950	$1,71 \cdot 10^{10}$	1200	-26 300	2 700	$1,12 \cdot 10^{-4}$
400	-25 550	-10 100	$3,21 \cdot 10^8$	1300	-26 300	25 700	$4,71 \cdot 10^{-5}$
500	-25 850	-6 200	$5,13 \cdot 10^2$	1400	-26 300	29 700	$2,31 \cdot 10^{-5}$
600	-26 000	-2 250	6,61	1500	-26 300	33 750	$1,21 \cdot 10^{-5}$
700	-26 150	1 750	$2,86 \cdot 10^{-1}$	1600	-26 350	37 750	$5,05 \cdot 10^{-6}$
800	-26 250	5 750	$2,72 \cdot 10^{-2}$	1700	-26 350	41 750	$4,30 \cdot 10^{-6}$
900	-26 250	9 700	$4,37 \cdot 10^{-3}$	1800	-26 350	45 800	$2,74 \cdot 10^{-6}$
1000	-26 250	13 700	$9,98 \cdot 10^{-4}$	1900	-26 400	49 800	$1,93 \cdot 10^{-6}$
1100	-26 300	17 700	$3,05 \cdot 10^{-4}$	2000	-26 400	53 800	$1,32 \cdot 10^{-6}$

рассчитаны Ма [49] на основе современных термодинамических данных (табл. 100). Как видно из таблицы, эта реакция сильно эндотермична и изобарный потенциал не благоприятствует ее протеканию при всех температурах от 298 до 2000° K. Равновесное давление окиси углерода при 2000° K составляет менее 0,01 ат.

Восстановление кальцием. Восстановление V_2O_5 расплавленным кальцием в интервале 900—1350° C наблюдали Грегори и Лилендаль [343], а в интервале 600—1000° C — Лонг и Вильгельм¹.

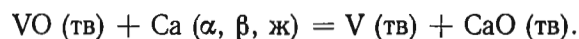
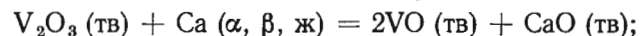
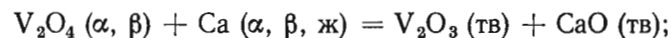
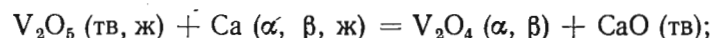
¹ Long J. R., Wilhelm H. A. N. S. A., 1954, v. 8, № 812.

Таблица 100

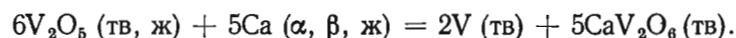
ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ
РЕАКЦИИ $\text{VO (тв)} + 1,14\text{VC}_{0,88} \text{ (тв)} = 2,14\text{V (тв)} + \text{CO}$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$P, \text{ ат}$
298,15	104 550	91 000	$1,61 \cdot 10^{-67}$	1200	101 550	52 250	$3,01 \cdot 10^{-10}$
400	104 450	86 550	$5,27 \cdot 10^{-48}$	1400	100 700	44 100	$1,30 \cdot 10^{-7}$
500	104 200	82 100	$1,32 \cdot 10^{-38}$	1500	100 300	40 100	$1,44 \cdot 10^{-6}$
600	103 950	77 700	$4,99 \cdot 10^{-29}$	1600	99 950	36 100	$1,16 \cdot 10^{-5}$
700	103 650	73 350	$1,26 \cdot 10^{-23}$	1700	99 650	32 100	$7,46 \cdot 10^{-5}$
800	103 250	69 050	$1,39 \cdot 10^{-19}$	1800	99 400	28 150	$3,83 \cdot 10^{-4}$
900	102 850	64 750	$1,87 \cdot 10^{-16}$	1900	99 200	24 200	$1,64 \cdot 10^{-3}$
1000	102 400	60 550	$5,87 \cdot 10^{-14}$	2000	99 000	20 300	$6,08 \cdot 10^{-3}$
1100	101 950	56 400	$6,22 \cdot 10^{-13}$				

Восстановление пятиокси ванадия до металлического ванадия кальцием осуществляется в четыре этапа:



В присутствии избытка пятиокси протекает реакция



Величины ΔH_T° и ΔG_T° для всех реакций были рассчитаны Ма [49] на основе современных термодинамических данных (табл. 101—105). Все пять реакций являются сильно экзотермичными и изобарные потенциалы во всем интервале температур благоприятны для восстановления. Сравнение величин ΔG_T° в интервале 298—1000° К показывает, что при избытке V_2O_5 продуктом реакции наряду с металлическим ванадием будет ванадат кальция, а не окись кальция.

Восстановление магнием. Магний восстанавливает высшие окислы ванадия при температурах ниже 1050° С до металлического ванадия, выше этой температуры, напротив, только до $\text{VO}_{1,2}$ [345]. Высшие окислы, такие как VO_2 , образуют на внутренних стенках используемой кварцевой трубки при температурах выше 700° С заметный налет [90].

Таблица 101

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $\text{V}_2\text{O}_5 \text{ (тв, ж)} + \text{Ca (}\alpha, \beta, \text{ ж)} = \text{V}_2\text{O}_4 \text{ (}\alpha, \beta) + \text{CaO (тв)}$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	—122 300	—120 200	943 (ж)	—135 950	—119 050
345 (α) *1	—122 400	—119 850	1000	—136 200	—118 100
345 (β)	—120 300	—119 850	1100	—136 550	—116 250
400	—120 250	—119 800	1123 (β)	—136 600	—115 850
500	—120 200	—119 700	1123 (ж)	—138 600	—115 850
600	—120 250	—119 550	1200	—138 650	—114 300
700	—120 250	—119 450	1300	—138 700	—112 200
737 (α) *2	—120 250	—119 400	1400	—138 700	—110 200
737 (β)	—120 350	—119 400	1500	—138 650	—108 150
800	—120 300	—119 350	1600	—138 600	—106 150
900	—120 350	—119 200	1700	—138 450	—104 150
943 (тв) *3	—120 400	—119 050			

*1 Точка перехода V_2O_4 .

*2 Точка перехода кальция.

*3 Точка плавления кальция.

Таблица 102

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $\text{V}_2\text{O}_4 \text{ (}\alpha, \beta) + \text{Ca (}\alpha, \beta, \text{ ж)} = \text{V}_2\text{O}_3 \text{ (тв)} + \text{CaO (тв)}$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	—101 900	—101 450	1000	—104 500	—96 350
345 (α) *1	—101 850	—101 400	1100	—104 800	—95 550
345 (β)	—103 900	—101 400	1123 (β) *3	—104 900	—95 350
400	—104 000	—100 950	1123 (ж)	—106 850	—95 350
500	—104 000	—100 200	1200	—106 950	—94 550
600	—104 000	—99 500	1300	—106 950	—93 500
700	—104 000	—98 700	1400	—106 750	—92 450
737 (α) *2	—104 050	—98 400	1500	—106 400	—91 450
737 (β)	—104 100	—98 400	1600	—106 050	—90 450
800	—104 100	—97 900	1700	—105 650	—89 500
900	—104 250	—97 150			

*1 Точка перехода V_2O_4 .

*2 Точка перехода кальция.

*3 Точка плавления кальция.

Таблица 103

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 V_2O_5 (тв) + Ca (α , β , ж) = 2VO (тв) + CaO (тв)

T, °K	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	T, °K	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-66 900	-65 300	1100	-67 250	-60 950
400	-66 800	-64 750	1123 (β) **	-67 250	-60 800
500	-66 800	-64 250	1123 (ж)	-69 200	-60 800
600	-66 850	-63 700	1200	-69 000	-60 250
700	-66 900	-63 200	1300	-68 750	-59 500
737 (α) *	-66 950	-63 000	1400	-68 650	-58 800
737 (β)	-67 000	-63 000	1500	-68 600	-58 100
800	-67 000	-62 650	1600	-68 600	-57 450
900	-67 100	-62 100	1700	-68 600	-56 750
1000	-67 200	-61 500			

* Точка перехода кальция.
 ** Точка плавления кальция.

Таблица 104

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 VO (тв) + Ca (α , β , ж) = V (тв) + CaO (тв)

T, °K	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	T, °K	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-48 600	-47 700	1100	-50 600	-44 350
400	-48 700	-47 400	1123 (β) **	-50 700	-44 200
500	-48 850	-47 050	1123 (ж)	-52 650	-44 200
600	-49 000	-46 700	1200	-52 800	-43 650
700	-49 200	-46 300	1300	-53 000	-42 850
737 (α) *	-49 300	-46 150	1400	-53 150	-42 050
737 (β)	-49 350	-46 150	1500	-53 300	-41 250
800	-49 450	-45 850	1600	-53 400	-40 450
900	-49 750	-45 400	1700	-53 500	-39 650
1000	-50 150	-44 900			

* Точка перехода кальция.
 ** Точка плавления кальция.

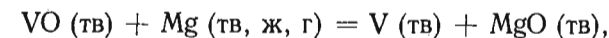
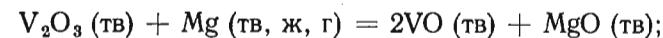
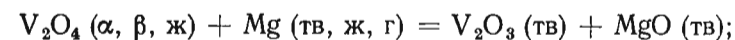
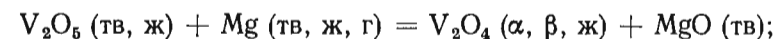
Таблица 105

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $6V_2O_5$ (тв, ж) + 5Ca (α , β) = 2V (тв) + 5CaV₂O₆ (тв)

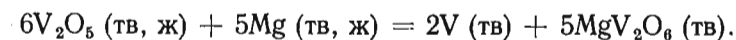
T, °K	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	T, °K	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-559 700	-556 750	737 (β)	-568 350	-547 000
400	-562 500	-555 350	800	-568 500	-545 150
500	-564 900	-553 300	900	-568 050	-542 300
600	-566 800	-550 850	943 (тв) **	-567 450	-540 700
700	-567 950	-548 050	943 (ж)	-660 800	-540 700
737 (α) *	-568 050	-547 000	1000	-661 100	-533 750

* Точка перехода кальция.
 ** Точка плавления V₂O₅.

Восстановление окислов ванадия магнием может быть описано следующими реакциями:



а также



Величины теплот и изобарных потенциалов для этих реакций, приведенные в табл. 106—110, рассчитаны Ма [49] на основании современных термодинамических данных. Как видно из таблиц, все пять реакций сильно экзотермичны и свободные энергии очень благоприятны для протекания этих реакций. В присутствии избытка пятиоксида ванадия продуктами реакции являются металлический ванадий и ванадат магния, а не окись магния.

Восстановление натрия. Согласно Эпштейну и Нигриню¹, V₂O₃ не реагирует с жидким натрием ни при 25, ни при 500 или 1000°С. По данным Сиджвика [347], трехокись ванадия в щелочных металлах нерастворима. Исследования Микстера [348] показывают, что металлический натрий и калий восстанавливают V₂O₃.

¹ Epstein L. E., Nigring J. AECD 3709, 1948, p. 1.

Таблица 106

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 V_2O_5 (тв, ж) + Mg (тв, ж, г) = V_2O_4 (α, β, ж) + MgO (тв)

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-114 300	-111 900	1100	-130 400	-106 650
345 (α) *1	-114 400	-111 500	1200	-130 550	-104 500
345 (β)	-112 350	-111 500	1300	-130 700	-102 300
400	-112 350	-111 400	1376 (ж) *4	-130 750	-100 650
500	-112 350	-111 150	1376 (г)	-161 450	-100 650
600	-112 350	-110 900	1400	-161 400	-99 600
700	-112 350	-110 650	1500	-161 200	-95 150
800	-112 350	-110 400	1600	-160 950	-90 750
900	-112 350	-110 200	1700	-160 650	-86 450
923 (тв) *2	-112 350	-110 100	1800	-160 300	-82 050
923 (ж)	-114 500	-110 100	1818 (β) *5	-160 200	-81 250
943 (тв) *3	-114 500	-109 950	1818 (ж)	-133 000	-81 250
943 (ж)	-130 050	-109 950	1900	-131 900	-78 950
1000	-130 200	-108 800	2000	-130 600	-76 200

- *1 Точка перехода V_2O_4 .
 *2 Точка плавления магния.
 *3 Точка плавления V_2O_5 .
 *4 Точка кипения магния.
 *5 Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 107

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 V_2O_4 (α, β, ж) + Mg (тв, ж, г) = V_2O_3 (тв) + MgO (тв)

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-93 900	-93 150	1200	-98 850	-84 750
345 (α) *1	-93 900	-93 050	1300	-98 950	-83 600
345 (β)	-95 950	-93 050	1376 (ж) *3	-98 850	-82 650
400	-96 100	-92 550	1376 (г)	-129 550	-82 650
500	-96 150	-91 700	1400	-129 500	-81 800
600	-96 150	-90 850	1500	-128 950	-78 450
700	-96 150	-89 950	1600	-128 400	-75 100
800	-96 150	-89 000	1700	-127 800	-71 750
900	-96 250	-88 150	1800	-127 200	-68 500
923 (тв) *2	-96 300	-87 950	1818 (β) *4	-127 050	-67 950
923 (ж)	-98 450	-87 950	1818 (ж)	-154 250	-67 950
1000	-98 550	-87 050	1900	-154 500	-64 050
1100	-98 700	-85 900	2000	-154 650	-59 250

- *1 Точка перехода V_2O_4 .
 *2 Точка плавления магния.
 *3 Точка кипения магния.
 *4 Точка плавления V_2O_4 .

Таблица 108

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 V_2O_5 (тв) + Mg (тв, ж, г) = 2VO (тв) + Mg (тв)

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-58 850	-57 000	1200	-60 950	-50 450
400	-58 900	-56 350	1300	-60 750	-49 600
500	-58 950	-55 700	1376 (ж) **	-60 750	-48 950
600	-58 950	-55 050	1376 (г)	-91 450	-48 950
700	-59 000	-54 400	1400	-91 400	-48 200
800	-59 050	-53 750	1500	-91 150	-45 100
900	-59 100	-53 050	1600	-90 950	-42 050
923 (тв) *	-59 100	-52 900	1700	-90 800	-39 000
923 (ж)	-61 250	-52 900	1800	-90 700	-36 000
1000	-61 200	-52 250	1900	-90 650	-32 950
1100	-61 100	-51 350	2000	-90 600	-29 950

* Точка плавления магния.

** Точка кипения магния.

Таблица 109

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
VO (тв) + Mg (тв, ж, г) = V (тв) + MgO (тв)

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-40 600	-39 450	1200	-44 700	-33 850
400	-40 750	-39 000	1300	-45 000	-32 900
500	-40 950	-38 550	1376 (ж) **	-45 500	-32 200
600	-41 100	-38 050	1376 (г)	-75 850	-32 200
700	-41 300	-37 500	1400	-75 850	-31 450
800	-41 500	-36 950	1500	-75 800	-28 250
900	-41 750	-36 400	1600	-75 750	-25 050
923 (тв) *	-41 850	-36 250	1700	-75 700	-21 950
923 (ж)	-43 950	-36 250	1800	-75 600	-18 800
1000	-44 200	-35 600	1900	-75 500	-15 650
1100	-44 450	-34 750	2000	-75 350	-12 450

* Точка плавления магния.

** Точка кипения магния.

Таблица 110

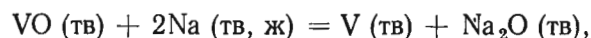
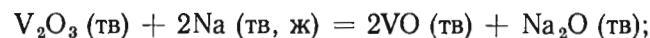
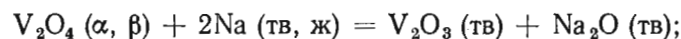
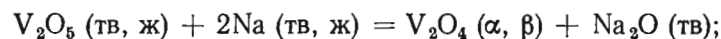
ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $6V_2O_5$ (тв, ж) + 5Mg (тв, ж) = 2V (тв) + 5MgV₂O₄ (тв)

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-406 900	-400 550	900	-415 300	-378 450
400	-410 150	-397 900	923 (тв) *	-414 900	-377 350
500	-412 700	-394 650	923 (ж)	-425 600	-377 350
600	-414 600	-390 850	943 (тв) **	-425 200	-376 100
700	-415 750	-386 650	943 (ж)	-518 550	-376 100
800	-415 950	-382 500	1000	-518 550	-367 900

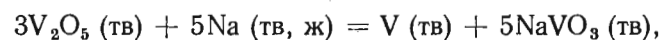
* Точка плавления магния.

** Точка плавления V_2O_5 .

Теплоты и изобарные потенциалы реакций восстановления окислов ванадия натрием:



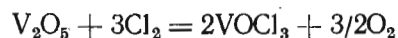
а также



рассчитанные Ма [49] на основе современных термодинамических данных, приведены в табл. 111—115. Реакции восстановления пятиоксида до тетраоксида и тетраоксида до трехоксида сильно экзотермичны и имеют очень благоприятные величины ΔG_T° . Реакция восстановления трехоксида до монооксида также экзотермична, однако изобарный потенциал благоприятен для восстановления лишь при температурах ниже 1100° К. Данные табл. 114 и 115 для последних двух реакций показывают, что восстановление окислов ванадия до металлического ванадия натрием возможно только при наличии избытка V_2O_5 , в этом случае образуются ванадат натрия¹.

Хлорирование. V_2O_5 начинает реагировать с хлором при 450° С [349]. При 500° С отгоняется желтая жидкость VOCl_3 [350], при 550° С красно-коричневая жидкость (вероятно, смесь тетрахлорида ванадия и VOCl_3), выше 750° С — зеленая жидкость, выше 1050° С все продукты летучи [351]. В результате реакции V_2O_5 с хлором в атмосфере кислорода при 600—700° С образуется VOCl_3 . Выше же 800° С расплавленный V_2O_5 плохо реагирует с хлором.

Для реакции



Флууд и Брюнборг [352] определили константы равновесия:

$t, ^\circ\text{C}$	400	500	600
$\lg K_p$	-9	-6	-4

и тепловой эффект реакции при 500° С, приблизительно равный 60 000 кал/моль.

При нагревании порошка V_2O_3 ниже температуры красного каления в струе хлора образуются газообразный VOCl_2 , O_2 и умеренное количество VCl_4 [353, 354].

¹ В рассмотренных реакциях не учитывается возможное взаимодействие Na_2O с окислами ванадия в продуктах реакций с образованием соответствующих ванадатов натрия, так как термодинамические данные для таких соединений пока неизвестны.

Таблица 111

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $\text{V}_2\text{O}_5 (\text{тв, ж}) + 2\text{Na} (\text{тв, ж}) = \text{V}_2\text{O}_4 (\alpha, \beta) + \text{Na}_2\text{O} (\text{тв})$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-69 900	-66 100	700	-69 300	-61 800
345 (α) *1	-70 050	-65 500	800	-69 150	-60 750
345 (β)	-68 000	-65 500	900	-69 000	-59 700
371 (тв) *2	-68 000	-65 300	943 (тв) *3	-68 850	-59 200
371 (ж)	-69 250	-65 300	943 (ж)	-84 400	-59 200
400	-69 250	-65 000	1000	-84 350	-57 700
500	-69 300	-63 950	1100	-84 150	-55 100
600	-69 350	-62 850			

*1 Точка перехода V_2O_4 .
 *2 Точка плавления натрия.
 *3 Точка плавления V_2O_3 .

Таблица 112

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $\text{V}_2\text{O}_4 (\alpha, \beta) + 2\text{Na} (\text{тв, ж}) = \text{V}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + \text{Na}_2\text{O} (\text{тв})$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-49 550	-47 400	600	-53 100	-42 800
345 (α) *	-49 500	-47 050	700	-53 050	-41 050
345 (β)	-51 600	-47 050	800	-53 000	-39 350
371 (тв) **	-51 700	-46 700	900	-52 900	-37 650
371 (ж)	-52 900	-46 700	1000	-52 700	-36 000
400	-53 050	-46 200	1100	-52 450	-34 350
500	-53 150	-44 500			

* Точка перехода V_2O_4 .
 ** Точка плавления натрия.

Таблица 113

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $\text{V}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 2\text{Na} (\text{тв, ж}) = 2\text{VO} (\text{тв}) + \text{Na}_2\text{O} (\text{тв})$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-14 500	-11 200	700	-15 950	-5550
371 (тв) *	-14 550	-10 400	800	-15 900	-4100
371 (ж)	-15 800	-10 400	900	-15 700	-2600
400	-15 850	-10 000	1000	-15 350	-1150
500	-15 900	-8 500	1100	-14 850	+250

* Точка плавления натрия.

Таблица 114
ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $VO (тв) + 2Na (тв, ж) = V (тв) + Na_2O (тв)$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	3800	6 350	700	1750	11 350
371 (тв) *	3600	7 000	800	1650	12 700
371 (ж)	2400	7 000	900	1600	14 100
400	2300	7 350	1000	1650	15 500
500	2050	8 650	1100	1800	16 850
600	1900	10 000			

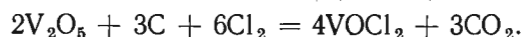
* Точка плавления натрия.

Таблица 115
ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $3V_2O_5 (тв) + 5Na (тв, ж) = V (тв) + 5NaVO_3 (тв)$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль
298,15	-256 800	-253 250	500	-262 400	-249 000
350	-257 500	-252 550	600	-262 650	-246 300
371 (тв) *	-257 850	-252 300	700	-262 000	-243 600
371 (ж)	-260 950	-252 300	800	-260 550	-241 100
500	-261 450	-251 600			

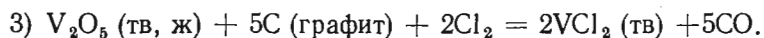
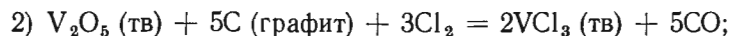
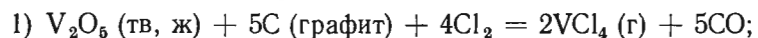
* Точка плавления натрия.

Хлорирование в присутствии углерода. Согласно Мак-Карли и Родди¹, с хлором и углеродом при 450°С протекает реакция



Пятиокись ванадия, смешанная с углем (из сахара), реагирует также с бромом, при этом в токе осушенного азота, пропускаемого над смесью, образуется $VOBr$.

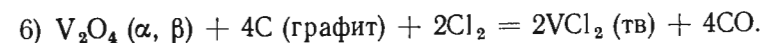
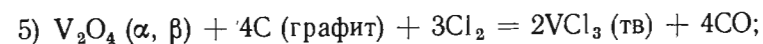
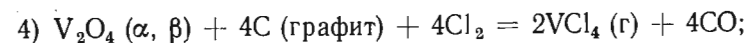
При хлорировании пятиокиси ванадия в присутствии углерода протекают следующие реакции:



¹ McCauley R. E., Roddy J. N. S. A., 1960, v. 14, № 18111.

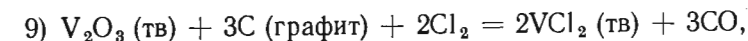
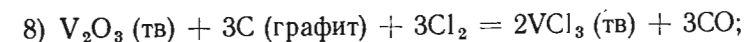
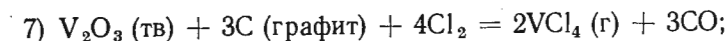
Термодинамические данные, характеризующие эти равновесия, рассчитаны Ма [49] и приведены в табл. 116—118.

Хлорирование тетраокиси ванадия в присутствии углерода осуществляется по реакциям:



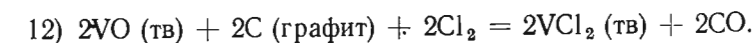
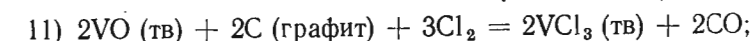
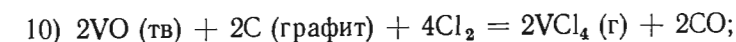
Термодинамические данные по этим равновесиям, рассчитанные Ма [49], приведены в табл. 119—121.

Для реакций хлорирования трехокиси ванадия в присутствии углерода



соответствующие термодинамические величины, по данным Ма [49], приведены в табл. 122—124.

В табл. 125—127 содержатся аналогичные данные для реакций хлорирования моноокиси ванадия:



Точность величин, приведенных в табл. 118, 121, 124 и 127, из-за неопределенности в теплоте образования VCl_2 , составляет $\pm 10\,000$ кал/моль. Девять из приведенных реакций экзотермичны. Реакции третья и шестая эндотермичны, а девятая при повышенных температурах из эндотермичной превращается в экзотермичную. Изобарный потенциал является очень благоприятным для всех двенадцати реакций.

Термодинамические данные показывают, что в рассмотренных температурных интервалах скорее должно происходить образование тетрахлорида и трихлорида ванадия, чем дихлорида. Ниже 500°С более вероятно образование трихлорида ванадия, чем тетрахлорида; выше этой температуры более вероятным будет образование тетрахлорида. На действительный выход реакций, кроме того, влияют и относительные скорости реакций, и скорости и константы равновесия других конкурирующих реакций (образование оксихлоридов ванадия и фосгена).

Таблица 116

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв, ж) + 5C (графит) + 4Cl₂ = 2VCl₄ (г) + 5CO

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = \frac{P_{VCl_4}^2 \cdot P_{CO}^5}{P_{Cl_2}^4}$, атм ³
298,15	-11 800	-59 450	$3,85 \cdot 10^{43}$
400	-11 700	-75 800	$2,51 \cdot 10^{41}$
500	-12 050	-91 900	$1,46 \cdot 10^{40}$
600	-12 700	-107 750	$1,80 \cdot 10^{39}$
700	-13 600	-123 500	$3,61 \cdot 10^{38}$
800	-14 750	-139 200	$1,05 \cdot 10^{38}$
900	-16 000	-154 750	$3,74 \cdot 10^{37}$
943 (тв) *	-16 600	-161 300	$2,39 \cdot 10^{37}$
943 (ж)	-32 150	-161 300	$2,39 \cdot 10^{37}$
1000	-33 050	-169 100	$9,06 \cdot 10^{36}$

* Точка плавления V₂O₅.

Таблица 117

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв) + 5C (графит) + 3Cl₂ = 2VCl₃ (тв) + 5CO

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = \frac{P_{CO}^5}{P_{Cl_2}^3}$, атм ²
298,15	-41 450	-71 600	$3,05 \cdot 10^{52}$
400	-40 600	-82 050	$6,76 \cdot 10^{44}$
500	-40 250	-92 500	$2,67 \cdot 10^{40}$
600	-40 150	-102 900	$3,05 \cdot 10^{37}$
700	-40 150	-113 300	$2,40 \cdot 10^{35}$
800	-40 350	-123 800	$6,62 \cdot 10^{33}$
900	-40 600	-134 300	$4,07 \cdot 10^{32}$

Таблица 118

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв, ж) + 5C (графит) + 2Cl₂ = 2VCl₂ (тв) + 5CO

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = \frac{P_{CO}^5}{P_{Cl_2}^2}$, атм ³
298,15	26 550	-14 650	$5,57 \cdot 10^{10}$
400	27 200	-28 850	$5,79 \cdot 10^{15}$
500	27 200	-42 900	$5,70 \cdot 10^{18}$
600	26 950	-56 900	$5,27 \cdot 10^{20}$
700	26 550	-70 800	$1,25 \cdot 10^{22}$
800	25 950	-84 700	$1,39 \cdot 10^{23}$
900	25 300	-98 550	$8,63 \cdot 10^{23}$
943 (тв) *	25 000	-104 400	$1,58 \cdot 10^{24}$
943 (ж)	9 450	-104 400	$1,58 \cdot 10^{24}$
1000	8 900	-111 300	$2,13 \cdot 10^{24}$
1100	7 950	-123 250	$3,07 \cdot 10^{24}$
1200	7 050	-135 100	$3,99 \cdot 10^{24}$
1300	6 100	-146 950	$5,08 \cdot 10^{24}$

* Точка плавления V₂O₅.

Таблица 119

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_4 (α, β) + 4C (графит) + 4Cl₂ = 2VCl₄ (г) + 4CO

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = \frac{P_{VCl_4}^2 \cdot P_{CO}^4}{P_{Cl_2}^4}$, атм ²
298,15	-14 850	-50 800	$1,79 \cdot 10^{37}$
345 (α) *	-14 750	-56 500	$6,01 \cdot 10^{35}$
345 (β)	-16 800	-56 500	$6,01 \cdot 10^{35}$
400	-16 850	-62 800	$2,05 \cdot 10^{34}$
500	-17 150	-74 400	$3,24 \cdot 10^{32}$
600	-17 700	-85 800	$1,76 \cdot 10^{31}$
700	-18 450	-97 050	$1,98 \cdot 10^{30}$
800	-19 450	-108 200	$3,66 \cdot 10^{29}$
900	-20 550	-119 300	$9,44 \cdot 10^{28}$
1000	-21 750	-130 200	$2,88 \cdot 10^{28}$

* Точка перехода V₂O₄.

Таблица 120

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_4 (α, β) + 4C (графит) + 3Cl₂ = 2VCl₃ (тв) + 4CO

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = \frac{P_{CO}^4}{P_{Cl_2}^3}$, атм
298,15	-44 500	-62 950	$1,42 \cdot 10^{46}$
345 (α) *	-43 950	-65 900	$5,57 \cdot 10^{41}$
345 (β)	-46 050	-65 900	$5,57 \cdot 10^{41}$
400	-45 750	-69 100	$5,53 \cdot 10^{37}$
500	-45 400	-75 000	$5,94 \cdot 10^{32}$
600	-45 100	-80 900	$2,99 \cdot 10^{29}$
700	-45 000	-86 850	$1,32 \cdot 10^{27}$
800	-45 050	-92 850	$2,31 \cdot 10^{25}$
900	-45 150	-98 900	$1,03 \cdot 10^{24}$

* Точка перехода V₂O₄.

Таблица 121

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_4 (α, β) + 4C (графит) + 2Cl₂ = 2VCl₂ (тв) + 4CO

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = \frac{P_{CO}^4}{P_{Cl_2}^2}$, атм ²
298,15	23 500	-6 000	$2,59 \cdot 10^4$
345 (α) *	23 850	-10 700	$5,83 \cdot 10^6$
345 (β)	21 800	-10 700	$5,83 \cdot 10^6$
400	22 050	-15 900	$4,74 \cdot 10^8$
500	22 100	-25 400	$1,26 \cdot 10^{11}$
600	22 000	-34 900	$5,15 \cdot 10^{12}$
700	21 700	-44 300	$6,87 \cdot 10^{13}$
800	21 250	-53 750	$4,86 \cdot 10^{14}$
900	20 750	-63 150	$2,17 \cdot 10^{15}$
1000	20 200	-72 450	$6,79 \cdot 10^{15}$
1100	19 650	-81 650	$1,66 \cdot 10^{16}$
1200	19 100	-90 800	$3,41 \cdot 10^{16}$
1300	18 500	-100 000	$6,47 \cdot 10^{16}$

* Точка перехода V₂O₄.

Таблица 122

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв) + 3С (графит) + $4Cl_2 = 2VCl_4 + 3CO$

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{VCl_4}^2 P_{CO}^3 / P_{Cl_2}^4$
298,15	-38 300	-60 900	$4,38 \cdot 10^{44}$
400	-38 200	-68 650	$3,18 \cdot 10^{37}$
500	-38 450	-76 350	$2,36 \cdot 10^{33}$
600	-38 900	-83 850	$3,52 \cdot 10^{30}$
700	-39 550	-91 300	$3,20 \cdot 10^{28}$
800	-40 350	-98 650	$9,02 \cdot 10^{26}$
900	-41 200	-105 950	$5,32 \cdot 10^{25}$
1000	-42 100	-113 100	$5,18 \cdot 10^{24}$

Таблица 123

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв) + 3С (графит) + $3Cl_2 = 2VCl_3$ (тв) + 3CO

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{CO}^3 / P_{Cl_2}^3$
298,15	-67 950	-73 050	$3,47 \cdot 10^{53}$
400	-67 100	-74 900	$8,59 \cdot 10^{40}$
500	-66 650	-76 950	$4,32 \cdot 10^{33}$
600	-66 350	-79 000	$5,97 \cdot 10^{28}$
700	-66 100	-81 100	$2,12 \cdot 10^{25}$
800	-65 900	-83 300	$5,68 \cdot 10^{22}$
900	-65 750	-85 500	$5,78 \cdot 10^{20}$

Таблица 124

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ V_2O_5 (тв) + 3С (графит) + $2Cl_2 = 2VCl_2$ (тв) + 3CO

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{CO}^3 / P_{Cl_2}^2, \text{ ат}$
298,15	500	-16 100	$6,34 \cdot 10^{11}$
400	700	-21 700	$7,36 \cdot 10^{11}$
500	800	-27 350	$9,18 \cdot 10^{11}$
600	750	-33 000	$1,03 \cdot 10^{12}$
700	600	-38 600	$1,11 \cdot 10^{12}$
800	400	-44 200	$1,20 \cdot 10^{12}$
900	150	-49 800	$1,22 \cdot 10^{12}$
1000	-100	-55 300	$1,22 \cdot 10^{12}$
1100	-350	-60 800	$1,19 \cdot 10^{12}$
1200	-550	-66 250	$1,15 \cdot 10^{12}$
1300	-850	-71 750	$1,15 \cdot 10^{12}$

Таблица 125

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $2VO$ (тв) + 2С (графит) + $4Cl_2 = 2VCl_4$ (г) + 2CO

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{VCl_4}^2 P_{CO}^2 / P_{Cl_2}^4$
298,15	-96 800	-107 150	$3,55 \cdot 10^{78}$
400	-96 750	-110 700	$3,05 \cdot 10^{60}$
500	-96 950	-114 250	$8,93 \cdot 10^{49}$
600	-97 250	-117 700	$7,57 \cdot 10^{42}$
700	-97 750	-121 050	$6,27 \cdot 10^{37}$
800	-98 350	-124 400	$9,53 \cdot 10^{23}$
900	-99 000	-127 650	$9,89 \cdot 10^{20}$
1000	-99 750	-130 800	$3,82 \cdot 10^{28}$

Таблица 126

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $2VO$ (тв) + 2С (графит) + $3Cl_2 = 2VCl_3$ (тв) + 2CO

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{CO}^2 / P_{Cl_2}^4, \text{ ат}^{-1}$
298,15	-126 450	-119 300	$2,81 \cdot 10^{87}$
400	-125 700	-117 000	$8,22 \cdot 10^{63}$
500	-125 150	-114 900	$1,64 \cdot 10^{50}$
600	-124 700	-112 850	$1,29 \cdot 10^{41}$
700	-124 300	-110 900	$4,15 \cdot 10^{34}$
800	-123 900	-109 000	$5,98 \cdot 10^{29}$
900	-123 550	-107 200	$1,08 \cdot 10^{26}$

Таблица 127

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $2VO$ (тв) + 2С (графит) + $2Cl_2 = 2VCl_2$ (тв) + 2CO

$T, ^\circ K$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = P_{CO}^2 / P_{Cl_2}^2$
298,15	-58 450	-62 350	$5,14 \cdot 10^{46}$
400	-57 850	-63 800	$7,05 \cdot 10^{34}$
500	-57 700	-65 030	$3,48 \cdot 10^{28}$
600	-57 600	-66 850	$2,22 \cdot 10^{24}$
700	-57 550	-68 350	$2,17 \cdot 10^{21}$
800	-57 600	-69 900	$1,26 \cdot 10^{19}$
900	-57 650	-71 500	$2,28 \cdot 10^{17}$
1000	-57 800	-73 000	$9,00 \cdot 10^{16}$
1100	-57 950	-74 500	$6,34 \cdot 10^{14}$
1200	-58 150	-75 950	$6,82 \cdot 10^{13}$
1300	-58 400	-77 500	$1,06 \cdot 10^{13}$

§ 16. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ ВАНАДИЯ

Восстановление водородом

VCl_2 . Нагретый до красного каления в токе водорода VCl_2 медленно восстанавливается в присутствии кислорода и водяного пара до металлического порошкообразного ванадия, содержащего $\sim 1\%$ H_2 [356].

Продолжительность полного восстановления зависит от количества исходного VCl_2 и скорости пропускания водорода при 1000 и 1100°С [15].

Константа равновесия реакции восстановления VCl_3 водородом до твердого ванадия и газообразного HCl ($K_p = P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2}$) измерена Шукаревым и др. [235] методом потока. По этим данным:

$t, ^\circ\text{C}$	750	775	800	825
$-\lg K_p$	3,72	3,39	3,10	2,89

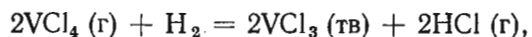
Определению равновесия при температурах ниже 750°С препятствует умеренная скорость реакции, а выше 825°С — сублимация VCl_2 .

Отношение парциальных давлений $P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2}^{0,5} \approx 0,2$ при 600°С сохраняется независимо от состава фазы VCl_{2-x} для x в интервале 0,1—0,4 [357].

VCl_3 . Эфраимом и Амманом [358] и Клеммом и Хошеком [359] установлено, что VCl_3 при нагревании до 400—500°С в струе водорода восстанавливается до VCl_2 . Реакция начинается при 480°С (скорость повышения температуры 8—10 град/мин) с выделения HCl [355]. При температуре красного каления водород восстанавливает VCl_3 до порошкообразного ванадия, при этом чистота металла сильно зависит от остаточного содержания H_2 , O_2 , N_2 и H_2O [356, 346].

VCl_4 . В потоке водорода, равно как и в неподвижном газе, пропускаемый навстречу VCl_4 (г) восстанавливается до VCl_3 . Из газообразной смеси $\text{VCl}_4\text{—H}_2$ продукты реакции в твердом состоянии получают при условии достаточно быстрого охлаждения от температуры 1000°С; при темно-красном калении смеси $\text{VCl}_3\text{—VCl}_2$, а также при обычной температуре в электрическом разряде между наложенными электродами получается почти чистый VCl_3 [110, с. 117]. По данным [344], восстановление протекает до порошкообразного ванадия чистотой выше 99%, когда струя водорода смешивается с VCl_4 при 620°С.

Термодинамические данные для водородного восстановления газообразного тетрахлорида ванадия до кристаллического трихлорида и хлористого водорода



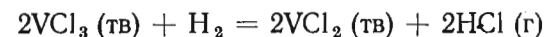
рассчитанные Ма [49], приведены в табл. 128. Как видно из таблицы, все величины очень благоприятны для этой реакции и она должна протекать полностью в интервале 298—900°К.

Таблица 128

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $2\text{VCl}_4(\text{г}) + \text{H}_2 = 2\text{VCl}_3(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г})$

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{VCl}_4}^2 P_{\text{H}_2}}, \text{ атм}^{-1}$
298,15	—73 800	—57 700	$1,97 \cdot 10^{42}$
400	—73 200	—52 300	$3,76 \cdot 10^{28}$
500	—72 600	—47 050	$3,64 \cdot 10^{20}$
600	—72 000	—41 950	$1,95 \cdot 10^{15}$
700	—71 300	—37 000	$3,61 \cdot 10^{11}$
800	—70 450	—32 150	$6,11 \cdot 10^8$
900	—69 600	—27 400	$4,55 \cdot 10^6$

Величины ΔH_T° , ΔG_T° и K_p , по расчету Ма [49], для реакции восстановления трихлорида ванадия



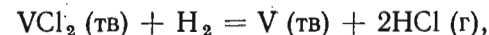
приведены в табл. 129. Эта реакция эндотермична и изобарный потенциал становится благоприятным для восстановления при температурах выше 600°К. Равновесное восстановление VCl_3 до VCl_2 осуществляется на 99% при 900°К и общем давлении 1 атм.

Таблица 129

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $2\text{VCl}_3(\text{тв}) + \text{H}_2 = 2\text{VCl}_2(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г})$

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}, \text{ атм}$
298,15	23 900	11 400	$4,55 \cdot 10^{-9}$
400	23 550	7 200	$1,19 \cdot 10^{-4}$
500	23 050	3 150	$4,25 \cdot 10^{-2}$
600	22 550	—800	1,99
700	22 000	—4 650	$2,85 \cdot 10$
800	21 450	—8 450	$2,05 \cdot 10^2$
900	20 900	—12 150	$8,87 \cdot 10^2$

В табл. 130 приведены термодинамические характеристики для реакции восстановления дихлорида ванадия:



рассчитанные Ма [49] на основании современных термодинамических данных. Реакция эндотермична и изобарный потенциал для нее неблагоприятен. При 1300°К степень равновесия превращения VCl_2 в ванадий составляет $\sim 5\%$ при общем давлении 1 атм.

Т а б л и ц а 130

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $VCl_2 (тв) + H_2 = V (тв) + 2HCl (г)$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$K_p =$ $\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}}$ ат	$T, ^\circ K$	ΔH_T° кал/моль	ΔG_T° кал/моль	$K_p =$ $\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}}$ ат
298,15	61 900	49 450	$5,75 \cdot 10^{-37}$	900	58 950	26 250	$4,20 \cdot 10^{-7}$
400	61 400	45 300	$1,82 \cdot 10^{-25}$	1000	58 500	22 650	$1,12 \cdot 10^{-5}$
500	60 900	41 300	$8,69 \cdot 10^{-19}$	1100	58 000	19 100	$1,61 \cdot 10^{-4}$
600	60 450	37 450	$2,31 \cdot 10^{-14}$	1200	57 550	15 600	$1,46 \cdot 10^{-3}$
700	59 950	33 650	$3,14 \cdot 10^{-11}$	1300	57 150	12 050	$9,35 \cdot 10^{-3}$
800	59 450	29 900	$6,70 \cdot 10^{-9}$				

Восстановление металлами

VCl_2 . Натрий в атмосфере водорода восстанавливает при красном калении VCl_2 до образования 90% ванадия [323]. Обнаружено также восстановление смесей VCl_2-VCl_3 до образования 95—99% металлического ванадия [265, 270].

Прессованный VCl_2 в смеси с равным количеством магниевых опилок после многочасового прокаливания при $700^\circ C$ в вакууме, в атмосфере аргона или водорода восстанавливается до образования 99% порошкообразного ванадия [243].

VCl_3 . Смесью натрия или калия с твердым хлоридом ванадия взрывается при ударе молотком [224]. Прандтль и Манц [125] восстанавливали VCl_3 натрием до металлического ванадия в бомбе при повышенной температуре (см. также [227]). Аналогичную реакцию с расплавленным магнием в атмосфере аргона наблюдали Блок и Ферранте [126].

Расчеты изобарных потенциалов реакций восстановления VCl_2 и VCl_3 натрием, магнием и кальцием до металлического ванадия и соответствующих хлоридов в интервале $500-2000^\circ K$ из термодинамических данных были сделаны Кемпбеллом, Блоком и Андерсеном [158]. В настоящем справочнике приводятся более новые данные Ма [49].

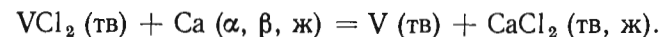
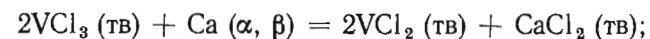
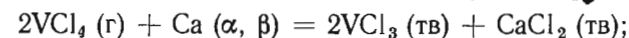
VCl_4 . При нагревании VCl_4 с натрием происходит реакция, подобная взрыву [116]. Восстановление натрием в бомбе проводили Хантер и Джонс [265]. Реакция протекает при высоком давлении на ~60%, полученный в результате порошкообразный ванадий имел чистоту выше 90%.

При пропускании газообразной смеси VCl_2-H_2 через магниевые стружки, нагретые до $700^\circ C$, наряду с VCl_3 , VCl_2 и $MgCl_2$ образуется ванадий чистотой 99% [243].

Теоретический расчет равновесий реакций восстановления хлоридов ванадия металлами был выполнен Ма [49] на основании

современных термодинамических и термодинамических данных. Результаты этих расчетов обсуждаются ниже.

Восстановление кальцием. Восстановление тетра-хлорида ванадия до металлического ванадия кальцием может быть рассмотрено в три этапа с помощью следующих реакций:



Термодинамические данные для этих реакций, приведенные в табл. 131—133, показывают, что кальций является высоко эффективным восстановителем для хлоридов ванадия и что при достаточном количестве кальция может быть получен металлический ванадий.

Т а б л и ц а 131

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $2VCl_4 (г) + Ca (\alpha, \beta) = 2VCl_2 (тв) + CaCl_2 (тв)$

$T, ^\circ K$	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = 1/P_{VCl_4}^2$, ат
298,15	-217 500	-189 200	$4,86 \cdot 10^{138}$
400	-216 350	-179 700	$1,56 \cdot 10^{98}$
500	-215 350	-170 600	$3,63 \cdot 10^{74}$
600	-214 300	-161 700	$8,00 \cdot 10^{58}$
700	-213 200	-153 000	$5,92 \cdot 10^{47}$
737 (α) *	-212 800	-149 850	$2,69 \cdot 10^{44}$
737 (β)	-212 850	-149 850	$2,69 \cdot 10^{44}$
800	-212 100	-144 450	$2,93 \cdot 10^{39}$
900	-210 850	-136 100	$1,12 \cdot 10^{33}$

* Точка перехода кальция.

Т а б л и ц а 132

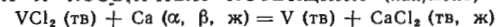
ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (кал/моль) РЕАКЦИИ
 $2VCl_3 (тв) + Ca (\alpha, \beta) = 2VCl_2 (тв) + CaCl_2 (тв)$

$T, ^\circ K$	ΔH_T°	ΔG_T°	$T, ^\circ K$	ΔH_T°	ΔG_T°
298,15	-119 800	-120 100	737 (α) *	-120 000	-120 700
400	-119 600	-120 250	737 (β)	-120 100	-120 700
500	-119 650	-120 400	800	-120 200	-120 750
600	-119 750	-120 550	900	-120 400	-120 800
700	-119 950	-120 650			

* Точка перехода кальция.

Таблица 133

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (кал/моль) РЕАКЦИИ



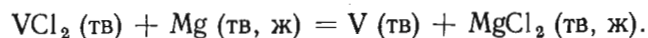
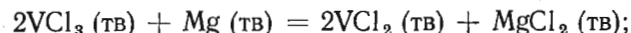
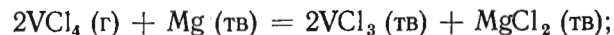
T, °K	ΔH_T°	ΔG_T°	T, °K	ΔH_T°	ΔG_T°
298,15	-81 800	-82 050	1000	-82 450	-82 400
400	-81 800	-82 150	1055 (тв) *2	-82 500	-82 400
500	-81 800	-82 200	1055 (ж)	-75 750	-82 400
600	-81 850	-82 300	1100	-75 600	-82 700
700	-82 000	-82 350	1123 (β) *3	-75 550	-82 850
737 (α) *1	-82 050	-82 400	1123 (ж)	-77 500	-82 850
737 (β)	-82 100	-82 400	1200	-77 100	-83 250
800	-82 150	-82 400	1300	-76 600	-83 750
900	-82 300	-82 400			

*1 Точка перехода кальция.

*2 Точка плавления CaCl₂.

*3 Точка плавления кальция.

Восстановление магнием. Магний также может быть использован для восстановления тетрахлорида до металлического ванадия, при этом протекают следующие реакции:



Термодинамические данные по этим реакциям представлены в табл. 134—136. Они показывают, что магний также является весьма эффективным восстановителем для всех трех хлоридов ванадия.

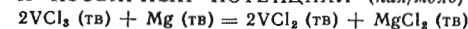
Таблица 134

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $2\text{VCl}_4 (\text{г}) + \text{Mg} (\text{тв}) = 2\text{VCl}_3 (\text{тв}) + \text{MgCl}_2 (\text{тв})$

T, °K	ΔH_T° , кал/моль	ΔG_T° , кал/моль	$K_p = 1/p^2_{\text{VCl}_4}$, атм ⁻²
298,15	-182 900	-153 500	$3,41 \cdot 10^{112}$
400	-181 800	-143 650	$3,14 \cdot 10^{78}$
500	-180 750	-134 150	$4,38 \cdot 10^{68}$
600	-179 600	-124 950	$3,23 \cdot 10^{45}$
700	-178 350	-115 900	$1,56 \cdot 10^{36}$
800	-177 050	-107 050	$1,77 \cdot 10^{29}$
900	-175 750	-98 400	$7,85 \cdot 10^{23}$

Таблица 135

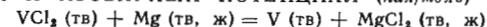
ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (кал/моль) РЕАКЦИИ



T, °K	ΔH_T°	ΔG_T°	T, °K	ΔH_T°	ΔG_T°
298,15	-85 200	-84 450	700	-85 050	-83 550
400	-85 050	-84 200	800	-85 150	-83 350
500	-85 050	-84 000	900	-85 250	-83 100
600	-85 050	-83 800			

Таблица 136

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (кал/моль) РЕАКЦИИ

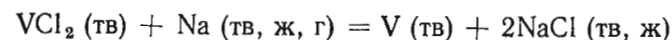
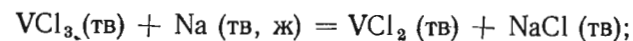


T, °K	ΔH_T°	ΔG_T°	T, °K	ΔH_T°	ΔG_T°
298,15	-47 200	-46 400	923 (ж)	-49 350	-44 650
400	-47 250	-46 100	987 (тв) **	-49 350	-44 350
500	-47 200	-45 800	987 (ж)	-39 050	-44 350
600	-47 150	-45 500	1000	-39 000	-44 450
700	-47 100	-45 250	1100	-38 850	-45 000
800	-47 150	-45 000	1200	-38 700	-45 550
900	-47 200	-44 700	1300	-38 500	-46 100
923 (тв) *	-47 200	-44 650			

* Точка плавления магния.

** Точка плавления MgCl₂.

Восстановление натрием. Натрий также является эффективным восстановителем для хлоридов ванадия. Термодинамические данные для следующих реакций:



представлены в табл. 137—139.

Таблица 137

ТЕПЛОТА, ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ $\text{VCl}_4(\text{г}) + \text{Na}(\text{тв, ж}) = \text{VCl}_3(\text{тв}) + \text{NaCl}(\text{тв})$

$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$\Delta G_T^\circ, \text{ кал/моль}$	$K_p = 1/P_{\text{VCl}_4}, \text{ атм}^{-1}$
298,15	—113 050	—97 900	$5,89 \cdot 10^{71}$
371 (тв) *	—112 750	—94 600	$5,56 \cdot 10^{65}$
371 (ж) *	—113 350	—94 650	$5,56 \cdot 10^{65}$
400	—113 250	—92 750	$4,81 \cdot 10^{60}$
500	—112 800	—87 650	$2,03 \cdot 10^{38}$
600	—112 250	—82 650	$1,29 \cdot 10^{30}$
700	—111 550	—77 800	$1,92 \cdot 10^{24}$
800	—110 800	—73 000	$8,71 \cdot 10^{19}$
900	—110 000	—68 300	$3,87 \cdot 10^{16}$

* Точка плавления натрия.

Таблица 138

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (кал/моль) РЕАКЦИИ
 $\text{VCl}_3(\text{тв}) + \text{Na}(\text{тв, ж}) = \text{VCl}_2(\text{тв}) + \text{NaCl}(\text{тв})$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T°	ΔG_T°	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T°	ΔG_T°
298,16	—64 250	—63 350	500	—64 900	—62 550
350	—64 250	—63 200	600	—64 950	—62 100
371 (тв) *	—64 250	—63 150	700	—64 950	—61 600
371 (ж) *	—64 850	—63 150	800	—64 900	—61 150
400	—64 850	—63 000	900	—64 800	—60 650

* Точка плавления натрия.

Таблица 139

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (кал/моль) РЕАКЦИИ
 $\text{VCl}_2(\text{тв}) + 2\text{Na}(\text{тв, ж, г}) = \text{V}(\text{тв}) + 2\text{NaCl}(\text{тв, ж})$

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T°	ΔG_T°	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T°	ΔG_T°
298,16	—90 450	—88 700	900	—91 500	—82 950
371 (тв) * ¹	—90 600	—88 250	1000	—91 200	—82 000
371 (ж) *	—91 850	—88 250	1073 (тв) * ²	—90 950	—81 350
400	—91 900	—87 950	1073 (ж) *	—77 250	—81 350
500	—92 000	—86 900	1178 (ж) * ³	—76 700	—81 750
600	—92 000	—85 900	1178 (г) *	—123 450	—81 750
700	—91 900	—84 900	1200	—123 250	—81 000
800	—91 700	—83 900	1300	—122 300	—77 500

¹ Точка плавления натрия.² Точка плавления NaCl.³ Точка кипения натрия.

Глава III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ И ЕЕ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 17. РТУТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ($M = 200,5$)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

Кристаллическая структура. При нормальном давлении ртуть образует только одну модификацию с ромбоэдрической решеткой; тип структуры $A1\bar{6}$, пространственная группа $R\bar{3}m (D_{3d}^{5'})$; $Z = 1$ [1—3]. За стандартное состояние принимается металлическая жидкая ртуть. Имеются указания [4] о существовании гексагональной плотнейшей упаковки и в жидкой ртути. Параметры решетки кристаллической ртути при различных температурах приведены в табл. 140. Подробнее о структуре ртути см. в работе [11].

Таблица 140

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ kX}$	α	Автор	Литературный источник
—268	2,9863	$70^\circ 44,6'$	Баррет	[5]
—195	2,9925	$70^\circ 44,6'$		
—150	2,996	$70^\circ 32'$		
—115	3,025	$70^\circ 31,7'$		
—80	3,009	$70^\circ 33'$		
—50	$3,055 \pm 5$	$70^\circ 32'$	Терри и др.	[6]
—46 ± 2	2,997	$70^\circ 31'$	Мак-Кеан и др.	[7]
—46	2,999 Å	$70^\circ 32'$	Вольф	[8]
—46	3,005 Å	$70^\circ 31'$	Германн и др.	[9]
			Мел и Баррет	[10]
			Ормонт и Бокий	[1, 2]
			Тейлор	[3]

Плотность. Плотность твердой и жидкой ртути определялась многими авторами большей частью в старых работах (см. [12, с. 286]). Значительное число этих данных собрано в табл. 141. Плотность твердой ртути при любой температуре может быть найдена интерполяцией по этой таблице.

Наиболее точные измерения плотности ртути при стандартных условиях в последнее время были выполнены Биггом [29]. По этим данным, средняя плотность всех образцов ртути, взятых из запасов ртути Национальной физической лаборатории США, которые повторно использовались и очищались многие годы, при 20°C и 1 ат составляет $13,545884 \text{ г/см}^3$.

Таблица 141

ПЛОТНОСТЬ РТУТИ ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	Метод	Литературный источник
<i>Твердая ртуть</i>			
-273	16,39	Расчет	[13]
-195	14,49	Волуметрический	[14]
-191	14,46 ₉	Метод плавучести	[15]
-188	14,383	—	[16]
-150	14,350	Расчет по рентгеновским данным [6]	[17]
-115	13,97		
-80	14,12		
-78	14,37		
-78	14,29	Рентгенографический	[14]
-46	14,24		
-38,85 ($t_{\text{пл}}$)	14,1932		
-38,85	14,182		
-38,85	13,6902	Измерения	[20]
-38,87 ($t_{\text{пл}}$)	13,691 ₉	Расчет	[21]
		»	[22]
<i>Жидкая ртуть</i>			
-30	13,669 ₈	Расчет	[22]
-20	13,645 ₀		
-10	13,620 ₂		
0	13,59545	Метод плавучести	[23]
0	13,59546		
0	13,59549		
0	13,59547		
10	13,57083	Пикнометрический	[25]
20	13,54626		
30	13,52176		
40	13,49732		
50	13,47295	Расчет	[26]
60	13,44863		
70	13,42436		
80	13,40014		
90	13,37597	Расчет	[26]
100	13,35185		
200	13,11241		
300	12,87390		
400	12,64	Измерения	[27]
500	12,5		[28]
600	12,15		[28]
700	11,82		[27]
800	11,6		[28]
900	11,15		[28]
1000	10,55		[27, 28]
1100	10,0		[28]
1200	8,85		[27]
1200	9,15		[28]
1300	8,25		[27]
1400	7,0		[27]
1480	4,6		[27]

Плотность жидкой ртути при невысоких температурах может быть рассчитана с высокой точностью с помощью уравнения Битти, приведенного ниже.

Коэффициент термического расширения. Средние значения коэффициента термического расширения твердой ртути, по данным различных авторов, приведены в табл. 142.

Таблица 142

СРЕДНИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ
ТВЕРДОЙ РТУТИ

Интервал температур, $^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^5, \text{град}^{-1}$	Автор	Литературный источник
$(-190) \div (-160)$	10,94	Хилл	[30]
$(-188) \div (-79)$	12,2	Грюнайзен и Шелл	[31]
$(-188,7) \div t_{\text{пл}}$	9,07	Дьюар	[32]
$(-78,2) \div t_{\text{пл}}$	12,3	Хабер и др.	[33]

Кук (см. [34]) рассмотрел опубликованные данные по расширению жидкой ртути и пришел к заключению, что из всех выражений, предложенных для вычисления коэффициента термического расширения, наиболее приемлема формула Битти и др. [34]:

$$\alpha \cdot 10^8 = 18\,144,01 + 0,7016t + 28,625 \cdot 10^{-4}t^2 + 2,617 \cdot 10^{-6}t^3,$$

которая также рекомендуется в справочнике Гмелина [12, с. 333]. Авторы [34] считают, что при обычных температурах эта формула вносит в расчет ошибку менее 0,0001%, а в интервале 50—300°С расхождения с другими расчетами составляют от 0,0002 до 0,0006%. Бигг [29] также рекомендует эту формулу, с помощью которой он рассчитал (с использованием величины плотности ртути при стандартных условиях) плотность жидкой ртути при различных температурах (табл. 143).

Коэффициент изотермического сжатия. Сжимаемость β твердой ртути измерена Карпентером и др. [35] в точке плавления ($3,44 \cdot 10^{-6} \text{Мбар}^{-1}$) и Грюнайzenом и Скелом [36] при -190°C ($3,1 \cdot 10^{-6} \text{Мбар}^{-1}$). Ранее Бисвас [37] рассчитал среднюю величину сжимаемости, равную $1,13 \cdot 10^{-6} \text{Мбар}^{-1}$.

Таблица 143

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОЙ РТУТИ, ПО ДАННЫМ БИГГА [29]

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
0	13,59508	40	13,49695	80	13,39977	200	13,1120
10	13,57045	50	13,47257	90	13,37560	250	12,9929
20	13,54588	60	13,44825	100	13,35148	300	12,8735
30	13,52139	70	13,42398	150	13,2314		

Изменение объема при плавлении. Непосредственным измерением получены следующие значения изменения объема $\Delta V/V$ ртути при плавлении: 3% при $\Delta V = 0,002534 \text{ см}^3/\text{г}$ (Бриджмен [20]), 3,75% при $\Delta V = 0,00263 \text{ см}^3/\text{г}$ (Эндо [38]) ~4% Смитс и Мюллер [39], 3,7% (Грюнмах [40]) и 3,67% (Висентини и др. [21]). Эйкен [41] на основании литературных данных рекомендует $\Delta V/V = 3,66\%$.

Объем жидкой ртути при различных температурах может быть рассчитан по уравнению Дугласа [42]:

$$V(\text{ж}) = 14,756 + 2,678 \cdot 10^{-3}t + 1,36 \cdot 10^{-7}t^2 + 9,8 \cdot 10^{-4}t^3 + 9,93 \cdot 10^{-13}t^4 \text{ см}^3/\text{г-атом}.$$

Температура плавления. Температура плавления ртути определялась главным образом в старых работах (см. [12, с. 355]). В настоящее время для нормальной точки плавления или затвердевания ртути (при давлении 1 ат, или $1013 \text{ 250 дин/см}^2$) принимается $-38,87^\circ \text{C}$ ($234,28^\circ \text{K}$). Это значение в свою очередь является опорной точкой международной температурной шкалы 1948 г. [43—47]. Величины, приведенные в литературе (см. [12]), колеблются в пределах $(-38,83) \div (-38,90^\circ \text{C})$.

Поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение ртути при стандартных условиях (1 ат и 25°C) измерено в ряде работ (табл. 144). Поверхностное натяжение ртути выше точки плавления, по данным Броуна [52], приведено в табл. 145.

Таблица 144
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РТУТИ

σ дин/см	Автор	Год	Литератур- ный источник
471,5	Мичели	1927	[48]
488	Бурдон	1932	[49]
473	Броун	1934	[50]
484,2	Кембелл	1946	[51]

Таблица 145
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
РТУТИ, ПО ДАННЫМ БРОУНА
[52]

$t, ^\circ \text{C}$	σ дин/см	$t, ^\circ \text{C}$	σ дин/см
-38	479,6	10	471,0
-30	478,1	20	469,2
-20	476,3	30	467,5
-10	474,55	40	465,6
0	472,8	50	463,9

Диденко и Покровский [53] для интервала $20-300^\circ \text{C}$ предложили уравнение

$$\sigma = 459,10 - 0,20t \text{ дин/см},$$

для интервала $20-350^\circ \text{C}$ уравнение составлено Пугачевичем [54]:

$$\sigma = 461,8 - 0,189t \text{ дин/см}.$$

Критическая температура (см. [12, с. 336]). Из измерений плотности пара ртути [55] критическая температура ртути определена равной $1450 \pm 50^\circ \text{C}$.

Давление насыщенного пара ртути и температура кипения

Давление насыщенного пара. Пары ртути практически одноатомны. Расчет объемной концентрации димерных молекул в насыщенном и пересыщенном паре ртути был выполнен недавно Новиковым и Шелдановым [56]. По данным Неймана и Ремолла [57], коэффициент испарения (α) жидкой и твердой ртути при малых разрежениях близок к единице; в условиях быстрого испарения при больших разрежениях α заметно (\sim на 25%) больше единицы.

Имеется уже более 50 работ по измерению давления пара ртути обзор и анализ большинства из них был выполнен Несмеяновым [58].

Данные подавляющего большинства работ не противоречат друг другу, хотя результаты различных авторов иногда значительно разнятся. Разброс данных возрастает при температурах, близких к точке плавления и более низких, так как чувствительность существующих методов в этих условиях не позволяет получить нужную точность. В связи с этим Несмеянов [58] считает, что для твердой ртути необходимы дополнительные экспериментальные исследования. В табл. 146 собраны данные только тех работ, которые отмечены в [58] как наиболее надежные. Подсчет давления пара для жидкой ртути рекомендуется проводить по усредненным литературным данным табл. 146.

Измерения [72, 73, 78, 79] выполнены методом «точек кипения», наиболее точная из них работа Смита и Мензиса [73]. В работах [69, 71, 74—76] использованы различные варианты статических методов. В работах [68, 70] применялся ртутный манометр. Методом струи [60, 61, 65—67, 77] получены результаты, согласующиеся с лучшими данными других авторов. Наиболее надежными из них являются данные Шнейдера и Шаппа [77]. Различные варианты эффузионных методов использованы в работах [58, 63], в которых пары ртути при расчетах давления пара считались одноатомными. Эти данные могут содержать небольшие систематические ошибки. Данные высокой точности получены Спеддингом и Дайем [80] методом мембранного манометра.

В области высоких давлений измерения [81, 82] были выполнены с использованием металлического манометра с широким диапазоном давлений. Их расхождения связаны с ошибками в показаниях манометров, которые требуют градуировки.

Результаты Пойндекстера [59], полученные ионизированным вариантом статического метода в интервале $(-79,6) \div (+19,7^\circ \text{C})$ для жидкой ртути, согласуются с лучшими данными других авторов, а для твердой ртути являются единственно надежными.

Уравнения зависимости давления насыщенного пара ртути от температуры были вычислены в большинстве исследований, посвя-

Таблица 146

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА РТУТИ

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Литературный источник
-79,61	$0,4 \cdot 10^{-8}$	[59]	0,05	$19,4 \cdot 10^{-5}$	[62]
-69,94	$0,8 \cdot 10^{-8}$		0,21	$18,85 \cdot 10^{-5}$	[59]
-66,89	$2,0 \cdot 10^{-8}$		0,3	$20,0 \cdot 10^{-5}$	[62]
-63,72	$1,56 \cdot 10^{-8}$	[60]	0,7	$20,7 \cdot 10^{-5}$	
-60,00	$0,14 \cdot 10^{-6}$		1,5	$22,5 \cdot 10^{-5}$	
-57,76	$5,87 \cdot 10^{-8}$	[59]	1,76	$21,81 \cdot 10^{-5}$	[59]
-56,68	$6,26 \cdot 10^{-8}$		2,6	$26,1 \cdot 10^{-5}$	[62]
-54,1	$0,243 \cdot 10^{-6}$		3,5	$29,3 \cdot 10^{-5}$	
-49,89	$0,28 \cdot 10^{-6}$	[59]	4,5	$31,9 \cdot 10^{-5}$	[62]
-43,43	$0,256 \cdot 10^{-6}$		5,6	$36,8 \cdot 10^{-5}$	
-42,80	$0,892 \cdot 10^{-6}$		6,6	$39,5 \cdot 10^{-5}$	[63]
-41,79	$0,998 \cdot 10^{-6}$	[60]	7,1	$36,77 \cdot 10^{-5}$	
-40,00	$2,5 \cdot 10^{-6}$		7,7	$43,2 \cdot 10^{-5}$	
-37,84	$1,59 \cdot 10^{-6}$	[59]	7,8	$44,1 \cdot 10^{-5}$	[59]
-32,74	$3,32 \cdot 10^{-6}$		7,99	$42,60 \cdot 10^{-5}$	[62]
-30,97	$4,24 \cdot 10^{-6}$		9,1	$48,90 \cdot 10^{-5}$	[60]
-28,14	$6,48 \cdot 10^{-6}$	[60]	10	$59,4 \cdot 10^{-5}$	[62]
-22,74	$1,31 \cdot 10^{-5}$		10,1	$53,7 \cdot 10^{-5}$	[59]
-20,57	$1,84 \cdot 10^{-5}$		10,86	$56,7 \cdot 10^{-5}$	[62]
-20	$2,9 \cdot 10^{-5}$	[61]	10,9	$58,6 \cdot 10^{-5}$	[61]
-18	$(2,72 - 2,92) \cdot 10^{-5}$		11,8	$63,9 \cdot 10^{-5}$	[62]
-17,22	$2,60 \cdot 10^{-5}$		12	$64,5 \cdot 10^{-5}$	[61]
-12,00	$5,40 \cdot 10^{-5}$	[62]	12,9	$70,1 \cdot 10^{-5}$	[62]
-11	$4,9 \cdot 10^{-5}$		13,04	$70,88 \cdot 10^{-5}$	[59]
-10,81	$6,10 \cdot 10^{-5}$		13,9	$77,6 \cdot 10^{-5}$	[62]
-10,4	$5,6 \cdot 10^{-5}$	[62]	15,0	$84,6 \cdot 10^{-5}$	
-9,9	$5,8 \cdot 10^{-5}$		15,0	$81 \cdot 10^{-5}$	[65]
-8,7	$7,1 \cdot 10^{-5}$	[62]	15,5	$64,6 \cdot 10^{-5}$	[64]
-8,5	$6,9 \cdot 10^{-5}$		16	$100 \cdot 10^{-5}$	[66, 67]
-8,3	$7,6 \cdot 10^{-5}$		16,1	$93,8 \cdot 10^{-5}$	[62]
-7,5	$8,1 \cdot 10^{-5}$	[62]	16,8	$98,8 \cdot 10^{-5}$	
-6,5	$8,6 \cdot 10^{-5}$		19,6	$1,138 \cdot 10^{-3}$	[63]
-5,71	$10,28 \cdot 10^{-5}$	[59]	19,73	$1,165 \cdot 10^{-3}$	[59]
-5,5	$9,70 \cdot 10^{-5}$		19,9	$1,165 \cdot 10^{-3}$	[63]
-4,6	$11,1 \cdot 10^{-5}$		30	$2,762 \cdot 10^{-3}$	[68]
-4,2	$11,5 \cdot 10^{-5}$	[62]	30,2	$2,7 \cdot 10^{-3}$	[66, 67]
-3,98	$12,65 \cdot 10^{-5}$		33,8	$2,806 \cdot 10^{-3}$	[63]
-3,5	$12,4 \cdot 10^{-5}$		34,3	$3,77 \cdot 10^{-3}$	[64]
-2,7	$13,9 \cdot 10^{-5}$	[59]	35,5	$3,96 \cdot 10^{-3}$	
-1,7	$15,7 \cdot 10^{-5}$		39,7	$4,285 \cdot 10^{-3}$	
-1,1	$17,9 \cdot 10^{-5}$	[62]	40	$5,034 \cdot 10^{-3}$	[63]
-0,9	$17,4 \cdot 10^{-5}$		40	$5,2 \cdot 10^{-3}$	[66, 67]
-0,7	$18,4 \cdot 10^{-5}$		40	0,008	[69]
-0,4	$18,7 \cdot 10^{-5}$	[61]	46,2	$6,264 \cdot 10^{-3}$	[68]
-0,05	$19,4 \cdot 10^{-5}$		50	$5,966 \cdot 10^{-3}$	[21]
0	$20,7 \cdot 10^{-5}$		50,8	$1,5 \cdot 10^{-2}$	[69]
0	$23,4 \cdot 10^{-5}$	[60]	56,3	$1,331 \cdot 10^{-2}$	[68]
0	$18,46 \cdot 10^{-5}$	[63]	59,8	$1,801 \cdot 10^{-2}$	[65]
0	$18,9 \cdot 10^{-5}$	[64]	59,8	$2,68 \cdot 10^{-2}$	[63]
			60	$2,722 \cdot 10^{-2}$	[68]

Продолжение табл. 146

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Литературный источник
60	$2,9 \cdot 10^{-2}$	[69]	191,5	13,02	[71]
68,9	$5,2 \cdot 10^{-2}$	[63]	195,2	14,7	[76]
70	$5,9 \cdot 10^{-2}$	[69]	197,2	15,78	[74]
70	$5,270 \cdot 10^{-2}$	[68]	200	17,7	[72]
74,5	$7,51 \cdot 10^{-2}$	[63]	200	17,015	[69]
74,6	$7,59 \cdot 10^{-2}$		200	16,81	[75]
80	$9,2 \cdot 10^{-2}$		200	17,566	[68]
80	$9,777 \cdot 10^{-2}$	[69]	202,8	18,90	[74]
86,2	$16,7 \cdot 10^{-2}$	[68]	203,0	20,35	[70]
89,4	0,16	[63]	206,9	22,58	
90	0,160	[70]	210	24,0	
90	0,1745	[69]	210	23,22	[72]
98,8	0,26305	[68]	210	23,945	[75]
99,3	0,365	[65]	211	22,1	[68]
100	0,270	[63]	218	30,0	[77]
100	0,3006	[69]	220	33,4	[72]
110	0,5013		220	31,957	[72]
117,0	0,71		220	31,64	[69]
120	0,719	[70]	220	23,233	[68]
121,8	0,829	[69]	227	39,8	[75]
130	1,8822	[71]	228	40,3	[77]
130	1,1	[68]	229	38,0—39,1	
140	1,763	[72]	230	44,9	
140	1,9750	[69]	230	42,56	[72]
150	2,9755	[68]	230	42,886	[75]
150	2,802	[73]	240	58,5	[68]
150	2,808	[71]	240	56,55	[72]
150	2,8	[73]	240	56,440	[75]
154,2	3,49	[72]	240	62,4	[68]
154,4	4,90	[70]	244,9	59,1	[76]
160	4,013	[63]	245	59,0—66,1	[77]
160	4,3928	[69]	246	67,9	
160	4,3	[68]	248,5	75,4	
160	5,52	[72]	250	77,0	[72]
165,8	6,3655		250	74,26	[75]
170	6,3		250	73,526	[68]
170,4	6,29	[74]	255	84,45	[78, 79]
177,4	8,20	[70]	260	100,0	[72]
178,1	8,30	[74]	260	95,94	[78, 79]
180	8,535	[69]	260	96,46	[75]
180	9,0673	[68]	260	94,874	[68]
180	9,2	[72]	260,24	96,77	[46]
180	8,41	[75]	260,650	97,99	[80]
180,1	8,80	[74]	266	111,3	[77]
183,9	10,13		270	120,0	[72]
184,7	11,04		270	123,03	[78, 79]
189,6	12,33	[70]	270	124,0	[75]
190	12,713	[74]	270	121,73	[68]
190	11,98	[68]	271,7	128,56	[73]
190	13,0	[75]	272	129,5	[77]
190,4	12,69	[72]	276,632	145,04	[80]

Продолжение табл. 146

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Литературный источник
277	145,0—145,7	[77]	350	672,5	[75]
278	149,5		350	664,41	[68]
279	152,9		351,90	696,47	[73]
280	151,8	[72]	357,059	766,75	[80]
280	158,5		357,08	765,10	[73]
280	156,29	[78, 79]	360	802,62	[78, 79]
280	157,8	[75]	360	803,7	[75]
280	153,86	[68]	360	799,03	[68]
281	164,3	[77]	365,37	886,26	[73]
285 767	179,67	[80]	370	956,25	[78, 79]
290	201,5	[77]	370	954,7	[75]
290	199,5	[72]	370	955,85	[68]
290	196,81	[78, 79]	372,48	1002,3	[73]
290	198,9	[75]	380	1133,0	[78, 79]
290	193,58	[68]	380	1127,5	[75]
291,539	205,15	[80]	380	1137,67	[68]
292,561	209,75		389,27	1326,0	[73]
298,19	273,02	[73]	390	1335,4	[78, 79]
298,8	244,8	[76]	390	1325,0	[75]
300	249,0	[72]	390	1347,52	[68]
300	245,85	[78, 79]	400	1566,1	[78, 79]
300	248,6	[75]	400	1548,5	[75]
300	241,72	[68]	400	1588,64	[68]
300,426	249,72	[80]	400	2,1 <i>am</i>	[81]
302,2	258,7	[76]	400	2 <i>am</i>	[82]
310	309,0	[72]	410	1827,6	[78, 79]
310	304,69	[78, 79]	410	1801,0	[75]
310	308,0	[75]	410,33	1846,2	[73]
310	299,71	[68]	420	2123,4	[78, 79]
312,828	325,45	[80]	420	2085,0	[75]
314,16	333,57	[73]	430	2456,0	[78, 79]
320	374,82	[78, 79]	430	2402,5	[75]
320	378,5	[75]	434,33	2626,3	[73]
320	369,12	[68]	440	2828,8	[78, 79]
321,555	389,42	[80]	440	2757,0	[75]
324,067	409,44		450	3245,0	[78, 79]
329,67	456,70	[73]	450	3150,5	[75]
330	457,85	[78, 79]	450	4,25 <i>am</i>	[81]
330	461,7	[75]	450	4 <i>am</i>	[82]
330	451,82	[68]	460	3586,0	[75]
331,102	470,98	[80]	470	4067,0	
339,9	560,7	[76]	480	4596,0	
340	555,54	[78, 79]	500	6597,88	
340	559,1	[75]	500	8 <i>am</i>	[81]
340	549,42	[68]	500	7 <i>am</i>	[82]
340,8	570,4	[76]	550	13,8	[81]
340,700	566,81	[80]	550	12	[82]
342,61	586,03	[73]	600	22,3	[81]
347,068	638,63		600	22	[82]
350	669,77	[78, 79]	650	34,0	[81, 82]

Продолжение табл. 146

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ ат.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ ат.}$	Литературный источник
700	50	[81]	900	145	[82]
700	46	[82]	960	195	
750	72	[81]	1000	260	
750	63	[82]	1050	330	
800	102	[81]	1100	425	
800	86	[82]	1150	535	
850	137,5	[81]	1200	665	
850	115	[82]	1250	825	
880	162	[81]	1300	1025	
			1350	1265	
			1400	1620	
			1435	2020	

* Для $t \geq 550^\circ\text{C}$ приведены значения $P, \text{ ат.}$

ценных измерениям давления пара ртути. Из старых работ, не включенных в табл. 146, следует отметить уравнения Лаби [83]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 15,24431 - \frac{3622,932}{T} - 2,367233 \lg T,$$

$$(15 - 270^\circ\text{K});$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,04087 - \frac{3271,245}{T} - 0,7020537 \lg T,$$

$$(270 - 450^\circ\text{K});$$

раннее уравнение Смита и Мензиса [84], имеющее наилучшее совпадение с экспериментальными данными авторов в пределах $120 - 453^\circ\text{C}$:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,9073436 - \frac{3276,628}{T} - 0,6519904 \lg T,$$

$$(0 - 450^\circ\text{C})$$

и уравнение Ван-Лаара [85], охватывающее наиболее широкий интервал температур:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{3167,0}{T} + 7,985 - 0,000135T,$$

$$[(-40) \div (+1480^\circ\text{C})].$$

Уравнения, отвечающие наиболее надежным данным из числа работ, представленных в табл. 146, были получены:

в 1925 г. Пойндикстером [59], данные которого в интервале $(-79,6) \div (+19,7^\circ \text{C})$ могут быть описаны уравнениями

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,86 - 34\,400/T \quad (\text{для жидкой ртути}),$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,35 - 35\,500/T \quad (\text{для твердой ртути});$$

в 1927 г. Смитом и Мензисом [76]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,957094 - \frac{3283,92}{T} - 0,665240 \lg T,$$

$$(150 - 435^\circ \text{C});$$

в 1931 г. Майером [62]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,5724 - \frac{3342,26}{T} - 0,847 \lg T,$$

$$[(-11,7) \div (+25^\circ \text{C})];$$

в 1851 г. Дофинелом [86]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,3735 - \frac{3808}{T} - 0,8 \lg T, \quad (40 - 240^\circ \text{C}),$$

результаты которого хорошо согласуются со всеми лучшими данными по давлению пара;

в 1955 г. Спеддингем и Дайем [80]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,59901 - \frac{3335,027}{T} - 0,865572 \lg T, \quad (260 - 360^\circ \text{C}).$$

Наконец, в 1951 г. Дуглас, Болл и Джиннингс [42], обстоятельно рассмотрев имеющиеся данные по давлению пара, теплоемкости и термодинамическим функциям ртути, вывели уравнение, учитывающее поправки на неидеальность¹ газообразной ртути:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 11,257555 - \frac{3339,202}{T} - 1,153092 \lg T +$$

$$+ 2,95697 \cdot 10^{-4} T - 7,4588 \cdot 10^{-8} T^2 - 1,5605 \cdot 10^{-11} T^3 +$$

$$+ 3600 e^{-5360/T}, \quad (t_{\text{пл}} - 500^\circ \text{C}),$$

где T — температура по международной температурной шкале 1948 г. Точность этого уравнения между 100 и 500°C составляет 0,01%, а ниже $0,1\%$ при 25°C и $0,6\%$ у точки плавления (тройная точка). Уравнение в таком виде громоздко и неудобно для использования. Величины, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. 147.

¹ Согласно спектроскопическим данным, пары ртути содержат заметное количество димерных молекул Hg_2 , основное электронное состояние которых синглетно [87]. Величины второго вириального коэффициента были рассчитаны по уравнениям статистической механики из молекулярных постоянных Hg_2 . Эти величины были обработаны как неидеальность одноатомного газа ртути.

Таблица 147
ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОЙ РТУТИ ПО УРАВНЕНИЮ ДУГЛАСА
И ДР. [42], мм рт. ст.

$t, ^\circ \text{C}$	P	$t, ^\circ \text{C}$	P	$t, ^\circ \text{C}$	P	$t, ^\circ \text{C}$	P
-38,88	$2,191 \cdot 10^{-6}$	80	$9,0954 \cdot 10^{-2}$	240	56,931	360	808,00
-20	$2,336 \cdot 10^{-5}$	100	0,27710	260	96,481	380	1140,65
0	$1,996 \cdot 10^{-4}$	120	0,75213	280	157,234	400	1576,64
20	$1,268 \cdot 10^{-3}$	140	1,8493	300	247,413	420	2137,76
25	$1,935 \cdot 10^{-3}$	160	4,1795	320	377,27	440	2848,09
40	$6,340 \cdot 10^{-3}$	180	8,7734	340	559,22	460	3733,8
60	$2,6048 \cdot 10^{-2}$	200	17,273	356,58 *	760,0	480	4822,9
		220	32,147			500	6145,4

* Точка кипения.

Расчетные данные более поздней работы [88] несколько отличаются от данных [42] и, по мнению Несмеянова, являются менее точными, так как авторы работы [88] в своих расчетах опирались лишь на исследование [79].

На основании наиболее надежных данных по давлению пара (см. табл. 146) Несмеянов получил для жидкой ртути обобщенное уравнение, справедливое до 400°C :

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 216,70428 - \frac{9078,658}{T} +$$

$$+ 0,05481736 T - 82,87205 \lg T.$$

Сглаженные величины давления пара ртути, по Несмеянову, приведены в табл. 148. Расчет калорических свойств ртути на основе этого уравнения дает величины, отличающиеся от измеренных непосредственно опытом [89]. В связи с этим Мухачевым и др. [89] из данных по калорическим свойствам ртути (погрешность эксперимента не более $0,5\%$) с помощью уравнения Клаузиуса—Клапейрона вычислены более точные уравнения (точность замера калорических величин значительно выше, чем термических):

для твердой ртути

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 0,08240815 - 0,015563 \cdot 10^{-2} \lg T -$$

$$- \frac{24,95222}{T} - 0,060859 \cdot 10^{-4} T;$$

для жидкой ртути

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 0,1020303 - 0,0101445 \lg T - \frac{24,5593}{T} +$$

$$+ 0,45188 \cdot 10^{-5} T - 0,022782 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,05725 \cdot 10^{-11} T^3,$$

Таблица 148

ДАВЛЕНИЕ ПАРА РТУТИ, ПО НЕСМЕЯНОВУ [58], мм рт. ст.

$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P
250	$1,32 \cdot 10^{-5}$	325	$1,55 \cdot 10^{-2}$	400	1,03	475	20,4
275	$2,29 \cdot 10^{-4}$	350	$2,75 \cdot 10^{-2}$	425	3,13	500	44,2
300	$2,35 \cdot 10^{-3}$	375	$3,10 \cdot 10^{-1}$	450	8,50	550	162
						600	446

хорошо согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными во всем интервале до 800°K .

Недавно Шмаль и др. [90] сообщили об измерениях давления пара ртути при повышенных температурах статическим методом на приборе собственной конструкции для прямых измерений в диапазоне $10\text{--}10^3$ мм рт. ст. Результаты измерений описываются уравнением

$$\lg P (\text{мм. рт. ст.}) = -3127,247/T + 7,847267.$$

На основании данных этих и других измерений было составлено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -3328,426/T + 10,54194 - 0,849175 \lg T,$$

применение которого возможно в интервале $10^{-3}\text{--}10^5$ мм рт. ст.

Измерения в области высоких давлений были также недавно выполнены Сагевара и др. [91] с помощью ртутного манометра (табл. 149). Точность измерений давления и температуры $\pm 0,2\%$. Данные могут быть представлены уравнением

$$\lg P (\text{атм}) = 6,6085 - 1,2477 \cdot 10^{-1} (T/100) + 4,045 \cdot 10^{-3} (T/100)^2 - 4,1247 \cdot 10 (100/T) + 3,0020 \cdot 10 (100/T)^2 - 4,387 \cdot 10 (100/T)^3,$$

применимым в интервале $200\text{--}800^\circ\text{C}$. Точность такой аппроксимации $\pm 0,58\%$. Это уравнение в интервале $400\text{--}800^\circ\text{K}$ хорошо согласуется с предложенными ранее Мензисом [73] и Ушидой [92].

Таблица 149

ДАВЛЕНИЕ ПАРА РТУТИ, ПО [91], атм

$t, ^\circ\text{C}$	P	$t, ^\circ\text{C}$	P	$t, ^\circ\text{C}$	P
328,48	0,6363	431,86	3,561	580,07	20,923
357,64	1,081	462,06	5,488	599,96	24,917
390,92	1,913	495,60	8,326	619,50	30,182
410,82	2,619	522,40	11,284	645,27	37,805
		551,00	15,436	656,20	40,909

В заключение приводим уравнение Кубашевского [465]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -3305 \cdot T^{-1} - 0,795 \lg T + 10,355, \\ (298 - T_{\text{кип}}).$$

Температура кипения. В ранних работах приводятся следующие значения для температуры кипения ртути при атмосферном давлении: 357°C [94], $356,74^\circ\text{C}$ [95, 96], полученные разными вариантами метода «точек кипения». Точные измерения давления пара ртути при $349\text{--}362^\circ\text{C}$ дают для нормальной точки кипения $356,58^\circ\text{C}$, или $629,73^\circ\text{K}$ [97]; это значение приведено к международной температурной шкале 1948 г. в работе [42]. В работе [88] на основании результатов [79] рассчитано $356,72^\circ\text{C}$. Несмеянов [58], используя наиболее надежные данные о давлении пара, рассчитал 630°K . В справочнике [44] рекомендуется температура кипения, равная $629,73^\circ\text{K}$. Этой рекомендации предлагают следовать и авторы настоящего справочника.

Температуры кипения ртути при различных давлениях могут быть найдены по данным Несмеянова [58] (табл. 150), либо вычислены по уравнению Дугласа и др. [42] (p в мм рт. ст.):

$$t = 356,580 + 7,30951 \cdot 10^{-2} (p - 760) - 3,9866 \cdot 10^{-5} (p - 760)^2 + 3,19 \cdot 10^{-8} (p - 760)^3.$$

Таблица 150

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ РТУТИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ [58]

P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$
10^{-10}	184	10^{-6}	231	10^{-1}	355	100	527
10^{-9}	194	10^{-4}	264	1	398	760	630
10^{-8}	205	10^{-3}	290	10	475		
10^{-7}	218	10^{-2}	319				

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость. Истинная теплоемкость вычисляется из средних по методу, описанному в настоящем справочнике (т. I, с. 18). Рядом авторов вычислены истинные теплоемкости на основании полученных ими опытных величин средних теплоемкостей. Некоторые методы, особенно при низких температурах, позволяют определить теплоемкость в столь малом интервале температур, что можно полученные величины принять за истинные теплоемкости. Все эти экспериментальные значения, а также вычисленные отдельными авторами собраны в сводную табл. 151. В табл. 152 приведены данные для средних теплоемкостей ртути, расположенные по возрастающим средним величинам температурного интервала.

Таблица 151

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ РТУТИ

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	c_p кал (г·град)	c_p кал (г·атом·град)	Автор	Литературный источник
-272,7978	0,3522	—	$0,05565 \cdot 10^{-3}$	Ховен и Кезом	[98]
-272,7831	0,3669	—	$0,06284 \cdot 10^{-3}$		
-272,7532	0,3968	—	$0,08027 \cdot 10^{-3}$		
-272,7257	0,4243	—	$0,09707 \cdot 10^{-3}$		
-272,6971	0,4529	—	$0,1166 \cdot 10^{-3}$		
-272,6691	0,4809	—	$0,1402 \cdot 10^{-3}$		
-272,6327	0,5173	—	$0,1741 \cdot 10^{-3}$		
-272,5734	0,5766	—	$0,2390 \cdot 10^{-3}$		
-272,5172	0,6328	—	$0,3160 \cdot 10^{-3}$		
-272,4311	0,7189	—	$0,4700 \cdot 10^{-3}$		
-272,3710	0,7790	—	$0,6056 \cdot 10^{-3}$		
-272,3020	0,8480	—	$0,8082 \cdot 10^{-3}$		
-272,2270	0,9228	—	$1,0851 \cdot 10^{-3}$		
-272,1553	0,9947	—	$1,4198 \cdot 10^{-3}$		
-271,972	1,178	—	$2,7071 \cdot 10^{-3}$		
-271,950	1,2	—	$2,82 \cdot 10^{-3}$	Смит и Уолкотт	[99]
-271,864	1,286	—	$3,903 \cdot 10^{-3}$	Ховен и Кезом	[98]
-271,699	1,451	—	$6,531 \cdot 10^{-3}$	Смит и Уолкотт	[99]
-271,65	1,5	—	$6,12 \cdot 10^{-3}$	Ховен и Кезом	[98]
-271,485	1,665	—	$1,1451 \cdot 10^{-2}$		
-271,268	1,882	—	$1,6414 \cdot 10^{-2}$	Смит и Уолкотт	[99]
-271,150	2,000	—	$2,3446 \cdot 10^{-2}$		
-271,150	2	—	$2,30 \cdot 10^{-2}$	Ховен и Кезом	[98]
-270,909	2,241	—	$3,591 \cdot 10^{-2}$		
-270,665	2,485	—	$5,159 \cdot 10^{-2}$	Смит и Уолкотт	[99]
-270,308	2,842	—	$8,017 \cdot 10^{-2}$		
-270,15	3	—	$1 \cdot 10^{-1}$	Ховен и Кезом	[98]
-269,920	3,230	—	$1,184 \cdot 10^{-1}$		
-269,651	3,499	—	$1,497 \cdot 10^{-1}$	Пикард и Симон	[100]
-269,650	3,5	—	$1,2 \cdot 10^{-1}$	Ховен и Кезом	[98]
-269,404	3,746	—	$1,803 \cdot 10^{-1}$		
-269,194	3,956	—	$2,089 \cdot 10^{-1}$	Смит и Уолкотт	[99]
-269,15	4	—	$2 \cdot 10^{-1}$		
-269,15	4	—	$2,05 \cdot 10^{-1}$	Пикард и Симон	[100]
-269,129	4,121	—	$2,285 \cdot 10^{-1}$	Ховен и Кезом	[98]
-268,877	4,273	—	0,2476		
-268,15	5	—	0,360	Смит и Уолкотт	[99]
-267,15	6	—	0,520		
-267,15	6	—	0,680	Пикард и Симон	[100]
-265,15	8	—	0,875		
-265,15	8	—	0,837	Смит и Уолкотт	[99]
-263,25	9,9	0,00552	1,11	Симон	[101]
-263,15	10	—	1,06	Пикард и Симон	[100]
-263,15	10	—	1,125	Смит и Уолкотт	[99]
-262,15	11,0	0,00620	1,24	Симон	[101]
-261,15	12	—	1,31	Пикард и Симон	[100]
-261,15	12	—	1,40	Смит и Уолкотт	[99]
-259,75	13,4	0,00783	1,54	Симон	[101]

Продолжение табл. 151

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	c_p кал (г·град)	c_p кал (г·атом·град)	Автор	Литературный источник
-259,15	14	—	1,70	Смит и Уолкотт	[99]
-258,15	15	—	1,72	Пикард и Симон	[100]
-257,15	16	—	1,98	Смит и Уолкотт	[99]
-255,15	18	—	2,26		
-254,35	18,8	0,0112	2,25	Симон	[102]
-253,15	20	—	2,49	Пикард и Симон	[100]
-253,15	20	—	2,52	Смит и Уолкотт	[99]
-248,15	25	—	3,18	Пикард и Симон	[100]
-245,55	27,6	0,0172	3,46	Симон	[102]
-243,15	30	—	3,68	Пикард и Симон	[100]
-242,0	31,15	0,0194	3,89	Поллитцер	[103]
-236,45	36,7	0,0217	4,36		
-233,15	40	—	4,41	Пикард и Симон	[100]
-230,15	43,1	0,0234	4,70	Поллитцер	[103]
-223,15	50	—	4,95	Пикард и Симон	[100]
-220,15	53,0	0,0255	5,12	Симон	[102]
-213,15	60	—	5,30	Пикард и Симон	[100]
-211,45	61,7	0,02670	5,340	Поллитцер	[104]
-210,95	62,2	0,0266	5,33		
-203,95	69,2	0,02715	5,430	Пикард и Симон	[100]
-203,15	70	—	5,52		
-200	73,15	0,027	5,40	Мозер	(см. [105])
-193,15	80	—	5,67	Пикард и Симон	[100]
-186,95	86,2	0,0282	5,66	Поллитцер	[104]
-182,95	90,2	0,028275	5,695		
-173,15	100	0,0294	5,89	Родебуш и Симон	[106, 102]
-163,65	109,5	0,0298	5,92	Симон	[102]
-123,15	150	—	6,27	Келли	[107]
-100	173,15	0,030	6,0	Мозер	(см. [105])
-81,35	191,8	0,0324	6,50	Симон	[102]
-73,15	200	—	6,57	Келли	[107]
-64	209,15	0,028275	5,695	Поллитцер	[108]
-64	209,15	0,0325	6,52		
-43	230,15	0,0330	6,61	Симон	[102]
-41,45	231,8	0,03421	6,863		
-40	233,15	0,03475	6,95	Поллитцер	[104]
-40	233,15	0,03339	6,78	Эйкен	[109]
-39	234,15	0,03349	6,70	Ярвинен	[110]
-37	236,15	0,03490	6,98	Поллитцер	[104]
-37	236,15	0,0348	6,98		
-35	238,15	0,0355	7,13	Поллитцер	[104]
-30	243,15	0,0353	7,09		
-30	243,15	0,03545	7,09	Рассел	[111]
-21	252,15	0,0335	6,72		
0	273,15	0,03346	6,72	Бернс и Кук	[112]
0	273,15	0,03346	6,72	Эйкен	[109]
0	273,15	0,03333	6,70	Винкельман и Наккерн	[113]

Продолжение табл. 151

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	c_p	c_p	Автор	Литературный источник
		кал/(г·град)	кал/(г·атом·град)		
0	273,15	0,0325	6,50	Курбатов	[114]
0	273,15	0,03333	6,70	Эйкен	[109]
20	293,15	0,03319	6,64	Винкельман и Накерри	[115]
25	298,15	—	6,65	Келли	[107]
25	298,15	—	6,65 (ж)	Россини	[116]
25	298,15	—	4,968 (г)		
25	298,15	—	6,69 (ж)	Сталл и Зинке	[45]
	298,15—3000	—	4,97 (г)		
27	300	—	6,68 (ж)		
40	313,15	0,03304	6,64	Винкельман и Накерри	[115]
41	314,15	0,03319	6,66	Диксон и Родебуш	[118]
50	329,15	0,03307	6,62	Курбатов	[114]
60	333,15	0,03290	6,58	Винкельман и Накерри	[115]
70	343,15	0,03324	6,67	Диксон и Родебуш	[118]
70	343,15	0,03284	6,59		
80	353,15	0,03276	6,56	Винкельман и Накерри	[115]
100	373,15	0,03329	6,68	Диксон и Родебуш	[118]
100	373,15	0,03262	6,53	Винкельман и Накерри	[115]
101	374,15	0,03305	6,63	Диксон и Родебуш	[118]
101	374,15	0,03275	6,57		
101	374,15	0,03270	6,56		
102	375,15	0,03289	6,60		
103	376,15	0,03280	6,58		
103	376,15	0,03289	6,60		
103	376,15	0,03335	6,69		
103	376,15	0,03314	6,65		
103	376,15	0,03319	6,66		
126,85	400	—	6,54	Сталл и Зинке	[117]
140	413,15	0,03233	6,46	Винкельман и Накерри	[115]
143	416,15	0,03294	6,61	Диксон и Родебуш	[118]
143	416,15	0,03314	6,65		
157	430,15	0,03284	6,59	Эйкен	[109]
160	433,15	0,03284	6,59		
180	453,15	0,03203	6,41	Меллор	[119]
200	473,15	—	6,60	Пригожин и Рольер	[120]
220	493,15	0,03226	6,46	Наккери	[121]
226,85	500	—	6,48	Сталл и Зинке	[145]
240	513,15	0,03217	6,44	Наккери	[121]
260	533,15	0,03304	6,63	Эйкен	[109]
300	573,15	0,03336	6,68	Хироб	[122]
300	573,15	0,0331	6,62	Курбатов	[114]
326,85	600	—	6,49	Сталл и Зинке	[117]
356,85	630	—	6,72	Пригожин и Рольер	[120]

Таблица 152

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ РТУТИ

Пределы, °C		c_p кал/(г·град)	c_p кал (г·атом·град)	Автор	Литературный источник
от	до				
—270,2	—269,1	0,000534	0,107	Камерлинг-Оннес и Халст	[123]
—268,8	—266,6	0,00142	0,285		
—253	—196	0,0232	4,65	Бархал	[124]
—195,9	—78,2	0,0313	6,26	Девар	[125]
—183	—75	0,0316	6,32	Бархал	[124]
—77,2	—41,8	0,0329	6,58	Кореф	[126]
—35,6	—3,4	0,0334	6,68		
0	20	0,03325	6,60	Бренстед	[127]
5	16	0,0282	5,64	Рейнольдт	[128]
10	15	0,0283	5,66		
15	20	0,0290	5,80		
15	30	0,0313	6,65	Хироб	[122]
0	97	0,0354± ±0,00004	7,00	Курбатов	[114]
0	100	0,0354	7,10	Мартинен и Тьюхенен	[129]
0	100	0,0330	6,60	Дюлонг и Пти	[130]
20	197	0,03178	6,36		
17	225	0,03272± ±0,3%	6,65	Курбатов	[114]
0	300	0,0350	7,00	Дюлонг и Пти	[130]
19	333	0,03720	—		
19	334	0,03709			
19	337	0,03765			

Ниже 1°K теплоемкость ртути измеряли Дуглас с сотрудниками [131] и Ховен и Кезом [98]. В работе [131] отмечается, что в интервале $0,1—0,5^\circ\text{K}$ общая теплоемкость пропорциональна T^3 и соответствует дебаевской температуре 73°K . Измерения в области $0,35—4,2^\circ\text{K}$ [98] (см. табл. 151) показали, что теплоемкость ртути как в нормальном, так и в сверхпроводящем состоянии выше $0,7^\circ\text{K}$ обнаруживает положительные отклонения от закона T^3 . Ниже $0,7^\circ\text{K}$ $\theta = 71,9^\circ\text{K}$ и

$$C_{\text{норм}} = 0,0004275T + 0,001249T^3 \text{ кал/(г·атом·град)}.$$

Измерения при $1,2—20^\circ\text{K}$ [99] показали, что температура Дебая имеет минимум при 5°K . Данные Пикарда и Симона [100] в интервале $10—14^\circ\text{K}$ и выше 25°K несколько ниже полученных ранее Симоном [101] и подтверждают, что C_p является аномально высокой при низких температурах. Плавные кривые, полученные в интервале $3,5—95^\circ\text{K}$ [100], указывают на отсутствие предсказанного ранее Бриджменом [132] полиморфного перехода при температурах ниже точки кипения жидкого кислорода. Кострюков и Стрелков [133] также исследовали ложный фазовый переход ртути вблизи точки

плавления и показали отсутствие аномалий теплоемкости у чистой ртути в твердом, жидком и переохлажденном состоянии; отмечается, что эффект предплавления вызывается при наличии примесей даже <0,1%.

Разброс опытных данных по теплоемкости твердой ртути (см. табл. 151) указывает или на значительную величину систематических ошибок эксперимента, или на присутствие примесей в образцах. Данные по теплоемкости жидкой ртути в большинстве случаев хорошо согласуются при 270°—320° К. Расхождения вне этого температурного интервала иногда объясняются необоснованной экстраполяцией. Наибольшей достоверностью, как отмечено в работе [134], обладают данные Смита и Уолкотта [29] (1,2—20,2° К), Бьюси и Джокока [88] (15—330° К) и Дугласа с сотрудниками [42] (300—770° К), полученные в результате наиболее тщательно выполненных экспериментов на совершенной аппаратуре и с образцами ртути высокой чистоты. По утверждению авторов [42, 88], погрешность определенной ими теплоемкости не превышала 0,1 и 0,3% соответственно. Данные работ [42, 88, 99] во всем интервале температур 1,2—770° К хорошо ложатся на одну плавную кривую; они приведены в табл. 153.

Уравнения для удельной теплоемкости предложили: Петерсон [135]

$$\bar{c}_p = 0,033266 - 9,2 \cdot 10^{-6} t, (0-200^\circ \text{C});$$

Наккари [121]

$$\bar{c}_p = 0,033277 - 5,53432 \cdot 10^{-6} (t - 17) + 1,6677 \cdot 10^{-9} (t - 17)^2$$

в интервале 12—228° С;

Барнес и Кук [112]

$$\bar{c}_p = 0,033445 - 10,75 \cdot 10^{-6} t + 0,0385 \cdot 10^{-6} t^2, (3 - 84^\circ \text{C});$$

Шеел [136]

$$\bar{c}_p = 0,03336 - 6,9 \cdot 10^{-6} t, (19-142^\circ \text{C});$$

Рот [137]

$$\bar{c}_p = 0,03341 - 7,8 \cdot 10^{-6}, C_p [\text{кал}/(\text{г-атом} \cdot \text{град})] = 6,702 + 1,56_6 \cdot 10^{-3} t$$

в интервале 0—40° С;

Экк [115]

$$\bar{c}_p = 0,03350 - 1,007 \cdot 10^{-3} t (t/100)^2 - 38,3 \cdot 10^{-6} (t/100)^3$$

в интервале 0—30° С

и, наконец, Рот [138]

$$\bar{c}_p = 0,03335 - 4,1 \cdot 10^{-6} t$$

для средней удельной теплоемкости выше 20° С.

Таблица 153
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ РТУТИ
ПО СГЛАЖЕННЫМ ДАННЫМ [42, 88, 99] *

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$c_p, \frac{\text{кал}}{(\text{град} \cdot \text{моль})}$	Литератур- ный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$c_p, \frac{\text{кал}}{(\text{град} \cdot \text{моль})}$	Литератур- ный источник
-272,0	1,2	0,00282	[99]	-38,88	234,28 (ж)	6,7578	[42]
-271,7	1,5	0,00612		-33,2	240	6,795	[88]
-271,2	2	0,0230		-23,2	250	6,776	
-270,2	3	0,100		-20	253,16	6,7272	[42]
-269,2	4	0,200		-13,2	260	6,758	[88]
-268,2	5	0,360		-3,2	270	6,739	
-267,2	6	0,520		0	273,16	6,6967	[42]
-265,2	8	0,837		6,2	280	6,721	[88]
-263,2	10	1,125		16,2	290	6,702	
-261,2	12	1,40	[88]	20	293,16	6,6683	[42]
-259,2	14	1,70		25	298,16	6,6615	
-258,2	15	1,754		25	298,16	6,688	[88]
-255,2	18	2,26		26,2	300	6,684	
-253,2	20	2,52		40	313,16	6,6419	[42]
-248,2	25	3,035		60	333,16	6,6176	
-243,2	30	3,531	[99]	76,2	350	6,598	[88]
-238,2	35	3,951		80	353,16	6,5954	[42]
-233,2	40	4,288		100	373,16	6,5752	
-228,2	45	4,547		120	393,16	6,5571	[42]
-223,2	50	4,762		140	413,16	6,5410	
-213,2	60	5,119		160	433,16	6,5270	
-203,2	70	5,358		180	453,16	6,5150	
-193,2	80	5,536		200	473,16	6,5050	
-183,2	90	5,678		220	493,16	6,4970	
-173,2	100	5,797		240	513,16	6,4910	
-163,2	110	5,896		260	533,16	6,4869	
-153,2	120	5,983		280	553,16	6,4847	
-143,2	130	6,057	[42]	320	593,16	6,4858	
-133,2	140	6,123		340	613,16	6,4890	
-123,2	150	6,185		356,58	629,74 **	6,4930	
-113,2	160	6,245		360	633,16	6,4940	
-103,2	170	6,309		380	653,16	6,5005	
-93,2	180	6,377		400	673,16	6,5087	
-83,2	190	6,447		420	693,16	6,5158	
-73,2	200	6,519		440	713,16	6,5298	
-63,2	210	6,597	[88]	460	733,16	6,5426	
-53,2	220	6,679		480	753,16	6,5567	
-43,2	230	6,769		500	773,16	6,5723	
-38,88	234,28 (тв)	6,808					
-38,88	234,28 (ж)	6,806					

* В работе [42] теплоемкость вычислена на основании экспериментальных значений энтальпии и применима при существующем давлении пара (см. табл. 147).
** Точка кипения.

Герасимов и Крестовников [139] на основании данных, приведенных Меллором [119], составили уравнение атомной теплоемкости ртути:

$$C_p = 6,043 + 1,3 \cdot 10^{-3}T - 1,46 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (0-200^\circ \text{C}).$$

Келли [140] на основании данных [42, 141, 142] составлено единое уравнение для жидкой ртути

$$C_p = 6,44 + 0,19 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-629,9^\circ \text{K}),$$

точность которого, однако, невелика.

Наиболее точными в настоящее время следует признать уравнения Мухачева с сотрудниками [89], полученные обработкой наиболее надежных данных [88] в диапазоне $170-234,29^\circ \text{K}$ для твердой ртути:

$$C_p = 0,0075870T + 5,0072 (\pm 0,3\%)$$

и совместной обработкой данных [88] и [42] для жидкой ртути:

$$C_p = 7,6809 - 5,357 \cdot 10^{-3}T + 7,7073 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,5067 \cdot 10^{-9}T^3,$$

которые хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Теплоемкость пара ртути до $450-480^\circ \text{K}$ соответствует теплоемкости идеального газа [89]. Для одноатомных и двухатомных паров ртути Келли [140] рекомендует $C_p = 4,97$ ($298-6000^\circ \text{K}$) и $8,94$ кал/(моль·град) ($298-2000^\circ \text{K}$) соответственно. По расчетам авторов справочника [44], теплоемкость Hg в состоянии идеального одноатомного газа (данные приведены ниже в табл. 164) в интервале $298-3000^\circ \text{K}$ постоянна и равна $4,968$ кал/(г-атом·град).

Для расчета теплоемкости пара ртути выше 480°K с учетом его неидеальности можно использовать уравнение

$$C_p(\text{п}) = C_p(\text{ид}) - \frac{RT^2}{V} \partial^2 B / \partial T^2,$$

в котором величины второго вириального коэффициента B могут быть определены из соотношения, рекомендованного в работе [42]:

$$B = 56,37 - 43,81e^{655/T} \text{ см}^3/\text{г-атом}$$

и справедливого в диапазоне $370-770^\circ \text{K}$.

Теплота плавления (табл. 154). Как видно, в современной литературе имеются расхождения в оценке теплоты плавления ртути. Наиболее достоверной в настоящее время считают величину $\Delta H_m = 548,6$ кал/г-атом [88], которая рекомендована в двух справочниках [117, 44].

Зависимость теплоты плавления ртути от давления исследовал Бриджмен [145] (табл. 155). Его данные оказались завышенными почти на 11 кал/г-атом.

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ РТУТИ

Таблица 154

ΔH_m		Год	Автор	Литературный источник
атомная кал/г-атом	удельная кал/г			
570	2,84	1849	Пирсон	[143]
569	2,836	1886	Ланглуа	[144]
560	2,79	1911	Бриджмен	[145]
554,5	2,75	1911	Поллитцер	[146]
571	2,85	1911	Кореф	[147]
539,4	2,69	1925	Рендол и Лангфорд	[148]
548,6	—	1953	Бьюзи и Джиок	[88]
550	—	1954	Кострюков и др.	[133]
Величины, рекомендованные в различных справочниках				
553 *	—	1936	Келли	[149]
557,2 **	—	1936	Келли	[149]
557	—	1952	Россини	[116]
548,6	—	1956	Сталл и Зинке	[45]
550±5	—	1958	Кубашевский и Эванс	[83]
541,6	2,7	1961	Тейлор	[3]
548,6±0,1	—	1965	Сталл	[44]

* Из бинарных систем.

** Непосредственные измерения.

Таблица 155
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ РТУТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ,
ПО БРИДЖМЕНУ [145]

$t, ^\circ \text{C}$	$T, ^\circ \text{K}$	Давление кг/см ²	ΔH_m	
			удельная, кал/г	атомная кал/г-атом
-28,66	244,54	2 000	2,848	571
-18,48	254,72	4 002	2,951	592
-8,31	264,89	6 005	3,041	610
+1,87	275,07	8 018	3,114	624
12,06	285,26	10 034	3,154	633
22,24	295,44	12 064	3,165	635

Теплота испарения. В табл. 156 приведены данные различных работ и справочников по теплотам испарения ртути. Величины, полученные в ранних работах, до 1951 г. оказались либо завышенными, либо заниженными по сравнению с точными величинами, полученными в 1951—1965 гг. В этих работах [42, 58, 88, 89, 163, 164] получены практически совпадающие значения. Близкие величины, рекомендуемые в справочниках [44, 83, 117],

Таблица 156

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ РТУТИ

$t, ^\circ\text{C}$	ΔH_v		Год	Автор	Литературный источник
	кал/г	кал/г-атом			
350	62,00	12 400	1847	Пирсон	[150]
—	77	15 430	1886	Ланглюа	[144]
—	77,2	15 500	1887	Коновалов	[151]
358	67,8	13 600	1903	Курбатов	[152]
358	71,0	14 200	1909	Кнудсен	[63]
—	68,7	13 800	1911	Гринвуд	[153]
—	63,6	12 700	1912	Венельт и Мусчеляну	[154]
—	70,0	14 000	1913	Слетт	[155]
—	63,66	12 762	1913	Мусчеляну	[156]
—	69,5	13 945	1913	Форкранд	[157]
130	67	13 400	1914	Тайт*	[159]
357	75	15 000	1907	Эгертон	[160]
142	72,23	14 490±50	1923	Фоглер и Родебуш	[148]
—	73,2	14 685	1925	Рендалл и Ленгфорд	[161]
—	—	15 500	—	Мариньяк	[162]
$t_{\text{кип}}$	—	14 100	1936	Эйкен	[42]
$t_{\text{пл}}$	—	14 791	1951	Дуглас и др.	[88]
$t_{\text{кип}}$	—	14 165,7	1953	Бьюзи и Джюк	[88]
$t_{\text{пл}}$	—	14 766			
25	—	14 652			
356,72	—	14 127			
$(t_{\text{кип}})$	—	14 650	1955	Даан	[163]
25	—	14 650	1957	Хониг	[164]
25	—	14 660	1961	Несмеянов	[58]
$t_{\text{пл}}$	—	14 787,7	1965	Мухачев и др.	[89]

Величины, рекомендованные в различных справочниках

25	—	14 535	1935	Келли	[165]
$t_{\text{кип}}$	—	13 948			
25	—	14 540	1952	Россини	[116]
$t_{\text{кип}}$	—	13 890			
25	—	14 137	1956	Сталл и Зинке	[45]
357	—	14 650±100	1958	Кубашевский и Эванс	[83]
$(t_{\text{кип}})$	—	14 130±100			
25	—	14 652±15	1965	Сталл	[44]
356,57	—	14 133±20			
$(t_{\text{кип}})$	—	14 655	1969	Вагман и др.	[166]

* Tate F. Diss. Berlin, 1914.

основаны на данных [42, 88], полученных с учетом неидеальности пара ртути. Для термодинамических и металлургических расчетов следует пользоваться значениями, рекомендованными в справочнике Сталла [44].

Мухачев с сотрудниками [84] на основании данных работ [42, 44, 58, 88] и [97] по теплоемкости, давлению пара и теплоте испарения составил уравнение

$$\Delta H_v = 15\,309,8 - 2,74647T + 2,81692 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,84035 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,07079 \cdot 10^{-9}T^4 \text{ кал/г-атом.}$$

По этому уравнению теплота парообразования жидкой ртути в точке плавления составляет 14 787,7 кал/г-атом.

Бьюзи и Джюк [88] на основании измерений [73, 79, 97] давления пара ртути (с учетом неидеальности) рассчитали давление насыщенного реального пара ртути и соответствующие теплоты испарения жидкой ртути в интервале от точки плавления от 750° К (табл. 157). Ими найдено, что ΔH_v (ид) и ΔH_v (реал) с точностью до 1 кал/г-атом совпадают до температуры 500° К. В точке кипения и при 750° К величины ΔH_v (ид) соответственно на 10 и 46 кал/г-атом больше, чем ΔH_v (реал).

Таблица 157

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ РТУТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ С УЧЕТОМ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ПАРОВ РТУТИ, ПО ДАННЫМ [88]

$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	ΔH_v кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	ΔH_v кал/моль
234,29	$2,30 \cdot 10^{-6}$	14 766	525	78,32	14 292
250	$1,68 \cdot 10^{-6}$	14 737	550	146	14 258
275	$2,48 \cdot 10^{-4}$	14 692	575	257,2	14 213
298,16	$2,00 \cdot 10^{-3}$	14 652	600	431,8	14 178
300	$2,33 \cdot 10^{-3}$	14 648	625	695,8	14 132
325	$1,54 \cdot 10^{-2}$	14 606	629,88 ($t_{\text{кип}}$)	760,0	14 127
350	$7,71 \cdot 10^{-2}$	14 565	650	1078	14 089
375	$3,108 \cdot 10^{-1}$	14 525	675	1617	14 045
400	1,048	14 485	700	2355	13 999
425	3,058	14 446	725	3339	13 952
450	7,903	14 407	750	4624	13 901
475	18,44	14 369			
500	39,42	14 330			

Теплота сублимации. В табл. 158 приведены значения теплот сублимации или теплот парообразования твердой ртути, полученные главным образом расчетом на основании данных по теплоте испарения и плавления. Исключением является величина, полученная Карлсоном с сотрудниками [167] из эффузионных экспериментов в интервале 309—630° К по III закону с учетом влияния интенсивности гидродинамической эффузии паров Hg через эффузионное отвер-

Таблица 158

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ РТУТИ, кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_s°	Автор	Год	Литератур- ный источник
0	15 020	Россини	1952	[116]
0	15 403	Бьюзи и Джиок	1953	[88]
0	15 410	Несмеянов	1961	[58]
0	15 394 ± 58	Карлсон с сотрудниками	1963	[67]
$T_{\text{пл}}$	15 336	Мухачев с сотрудниками	1965	[89]

стие. Эта величина, как видно из табл. 158, согласуется с результатами расчета. Авторы настоящего справочника рекомендуют для металлургических расчетов пользоваться величиной $\Delta H_{s_0}^\circ = 15\,400$ кал/г-атом.

Уравнение для энтальпии возгонки было вычислено Келли [165]:

$$\Delta H_{sT} = 15\,455 - 0,40T - 0,003T^2$$

и недавно более точно Мухачевым и др. [89].

$$\Delta H_{sT} = 15\,554,1 - 42,1287 \cdot 10^{-3}T - 3793,7 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Следует предпочесть последнее уравнение.

Энтальпия и энтропия. Таблицы термодинамических функций. Изобарные потенциалы фазовых переходов

$$\text{Энтальпия. Величины энтальпии } H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p dT$$

были рассчитаны на основании опытной кривой теплоемкости твердой и жидкой ртути в работах Пикарда и Симона [100] и Бьюзи и Джиока [88]. Непосредственные измерения энтальпии жидкой ртути в интервале 0—450° С были выполнены Дугласом и др. [42]. Соответствующие величины энтальпии, приведенные к насыщению, представлены в табл. 159. Они также воспроизводятся уравнением

$$H_T^\circ - H_0^\circ = 6,68965t - 70,307 \cdot 10^{-5}t^2 + 80,854 \cdot 10^{-8}t^3.$$

Экстраполяцией своих данных к тройной точке (−38,88° С, 234,27° К) авторы [42] получили для жидкой ртути при любой температуре уравнение энтальпии, отнесенной к энтальпии в тройной точке:

$$H_T^\circ - H_{234,27}^\circ = 7,25939T - 1,36651 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,0906 \cdot 10^{-7}T^3 - 1636,13;$$

в этом уравнении T — температура по международной температурной шкале 1948 г.

Таблица 159

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОЙ РТУТИ, ПО ДУГЛАСУ С СОТРУДНИКАМИ [42], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	$H_t - H_0$	$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	$H_t - H_0$
323,15	50,0	332,63	573,15	300,0	1966,8
373,15	100,0	662,92	623,15	350,0	2289,9
423,15	150,0	990,62	673,15	400,0	2614,8
473,15	200,0	1315,8	723,15	450,0	2941,8
523,15	250,0	1641,1			

Наиболее точные величины (приведенные к насыщению) приведенной энтальпии твердой и жидкой ртути в интервале 15—750° К с учетом данных [100] по теплоемкости при 3,5—95° К, собственных данных по теплоемкости в интервале 15—330° К и непосредственных измерений энтальпии Дугласом и др. [42] были вычислены Бьюзи и Джиоком [88]. Эти данные представлены ниже в табл. 164.

Для обычных металлургических расчетов лучше пользоваться величинами табл. 160, которые относятся к стандартному давлению, и соответствующими уравнениями энтальпии, рекомендованными Келли [140]:

для жидкой ртути

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 6,44T - 0,19 \cdot 10^5 T^{-1} - 1856, (0,1\%; 298 - 629,9^\circ \text{ K});$$

Для газообразной одноатомной ртути

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 4,97T + 13180, (0,1\%; 629,9 - 3000^\circ \text{ K});$$

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 4,97T + 1482, (0,1\%; 298 - 6000^\circ \text{ K});$$

для газообразной двухатомной ртути Hg_2

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8,94T - 2665, (0,1\%; 298 - 2000^\circ \text{ K}).$$

Энтропия. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости ртути Пикард и Симон [100] получили для стандартной энтропии жидкой ртути $S_{298}^\circ = 18,48$ э. е., а несколько позднее Бьюзи и Джиок [88] получили более низкое значение: $S_{298}^\circ = 18,19$ э. е.; эти авторы считают, что Пикард и Симон получили завышенные значения вследствие экспериментальной ошибки. В работе [42] было рассчитано $S_{298}^\circ = 18,12$ э. е. В табл. 161 приведены величины стандартной энтропии, рекомендуемые в основных современных справочниках; в настоящее время для жидкой ртути принимают $S_{298}^\circ = 18,17$ э. е.

Таблица 160

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ РТУТИ

ПО СПРАВОЧНЫМ ДАННЫМ.

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2232 \text{ [Hg (ж)]}, 1481 \text{ кал/г-атом [Hg (г)]}$$

T, °K	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$			
	По Сталлу [44]		По Келли [140]	
	жидкая и газообразная	идеальный одноатомный газ	жидкая и газообразная	идеальный газ *
298	0	0	—	—
300	12	9	—	—
400	672	506	670	505/910
500	1 323	1 003	1 325	1 005/1 809
600	1 970	1 500	1 975	1 500/2 700
629,9 (ж)	—	—	2 170	—
629,9 (г)	—	—	16 310	—
700	16 650	1 996	16 660	1 995/3 590
800	17 140	2 493	17 160	2 495/4 485
900	17 640	2 990	17 655	2 990/5 380
1000	18 140	3 487	18 155	3 490/6 275
1100	18 630	3 984	18 650	3 895/ —
1200	19 130	4 480	19 145	4 480/8 065
1300	19 630	4 977	19 645	4 980/ —
1400	20 120	5 474	20 140	5 475/9 850
1500	20 620	5 971	20 635	5 970/ —
1600	21 120	6 468	21 135	6 470/11 640
1700	21 620	6 968	21 630	6 965/ —
1800	22 110	7 461	22 130	7 465/13 425
1900	22 610	7 958	22 625	7 960/ —
2000	23 110	8 455	23 120	8 455/15 215
2100	23 600	8 952	—	—
2200	24 100	9 448	24 115	9 450/ —
2300	24 600	9 945	—	—
2400	25 690	10 442	25 110	10 445
2500	25 590	10 939	—	—
2600	26 090	11 436	26 105	11 440
2700	26 580	11 932	—	—
2800	27 080	12 429	27 095	12 430
2900	27 580	12 926	—	—
3000	28 070	13 423	28 090	13 425
3500	—	—	—	15 910
4000	—	—	—	18 395
4500	—	—	—	20 885
5000	—	—	—	23 375
6000	—	—	—	28 395
7000	—	—	—	33 550
8000	—	—	—	40 055

* В числителе указаны значения для одноатомного, а в знаменателе — для двухатомного газа.

Таблица 161

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ РТУТИ, э. е.

S_{298}°	Год	Автор	Литературный источник
18,5±0,2	1949	Брицке и др.	[161]
18,5	1952	Россини	[116]
18,19	1956	Сталл и Зинке	[45]
18,2±0,1	1958/67	Кубашевский и Эванс	[83], [465]
18,17±0,10	1961	Келли и Кинг	[168]
18,171	1965	Сталл	[44]
18,17	1969	Вагман и др.	[166]

Энтропия плавления. Энтропия плавления ртути, по различным данным, составляет 2,38 [149]; 2,42 [169]; 2,37 э. е. [170]. Наиболее точным является значение, полученное Бьюзи и Джоком [88]: $\Delta S_m = 2,3415$ э. е.

Энтропия испарения. Келли [165] и Россини [116] рекомендуют для испарения $\Delta S_{v,629,7}^{\circ} = 22,06$ и для возгонки $\Delta S_s^{\circ} = 64,9$ э. е. Принимая для теплоты испарения при 629,73° К величину 14 130 кал/г-атом, получим $\Delta S_v^{\circ} = 22,438$ э. е.

Энтропия жидкой и газообразной ртути в зависимости от температуры, по данным Келли и Сталла и Зинке, приведена в табл. 162. Статистический расчет дает для Hg (г) величину $S_{298}^{\circ} = 41,794$ э. е. [44], удовлетворительно согласующуюся с величиной, вычисленной из теплосмостей и теплот превращения.

Диссоциация Hg₂(г). Энергия диссоциации газообразной молекулы Hg₂, согласно Герцбергу [171] и Гейдону [172], составляет 1380 ± 70 кал/моль. На основании этой величины и значений молекулярных постоянных Hg₂ Спемгенберг [173] статистически рассчитал значения K_p для реакции $\text{Hg}_2 = 2\text{Hg}$ в интервале 300—2100° К (табл. 163).

Изменение изобарного потенциала фазовых превращений. Уравнения для различных агрегатных превращений ртути составлены Келли [165]:

для возгонки

$$\Delta G_{s,T}^{\circ} = 15455 + 0,92T \ln T + 0,003T^2 - 30,06T;$$

для испарения

$$\Delta G_{v,T}^{\circ} = 15170 + 1,73T \ln T - 0,0005T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6}T^3 - 35,02T,$$

$$\Delta G_{v,298}^{\circ} = 7631 \text{ кал/моль};$$

для плавления

$$\Delta G_{m,T}^{\circ} = -204 + 3,1T \ln T - 0,797 \cdot 10^{-2}T^2 + 0,22 \cdot 10^{-5}T^3 - 14,352T.$$

Таблица 162
ЭНТРОПИЯ РТУТИ, э. е., ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ 0°С

t, °C	T, °K	$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$			S_T° для жидкости [45]	S_T° для идеаль- ного газа [45]
		для жидкости и пара [140]	для одно- атомного идеального газа [140]	для двухатом- ного идеального газа [140]		
0	273,15	17,73 *	—	—	—	—
6,8	280	—	—	—	—	—
16,8	290	—	—	—	—	—
25	298,15	18,28 *	—	—	18,19	41,79
26,8	300	—	—	—	18,23	41,82
127	400	1,94	1,46	2,63	20,13	43,25
227	500	3,40	2,57	4,62	21,58	44,36
327	600	4,58	3,48	6,26	22,77 (ж)	45,27
356,74	629,9	4,90 (ж)	—	—	—	—
356,74	629,9	27,35 (г)	—	—	—	—
427	700	27,87	4,24	7,63	—	46,03
527	800	28,53	4,50	8,82	—	46,70
627	900	29,12	5,49	9,88	—	47,28
727	1000	29,64	6,01	10,82	—	47,81
827	1100	30,12	6,49	—	—	48,28
927	1200	30,55	6,29	12,45	—	48,71
1027	1300	30,95	7,32	—	—	49,11
1127	1400	31,32	7,69	13,83	—	49,48
1227	1500	31,66	8,03	—	—	49,82
1327	1600	31,98	8,35	15,02	—	50,14
1427	1700	32,28	8,65	—	—	50,44
1527	1800	32,56	8,93	16,07	—	50,73
1627	1900	32,83	9,20	—	—	50,99
1727	2000	33,09	9,46	17,02	—	51,25
1827	2100	—	—	—	—	51,49
1927	2200	33,56	9,93	—	—	51,72
2027	2300	—	—	—	—	51,94
2127	2400	33,99	10,36	—	—	52,15
2227	2500	—	—	—	—	52,36
2327	2600	34,39	10,76	—	—	52,55
2427	2700	—	—	—	—	52,74
2527	2800	34,76	11,13	—	—	52,92
2627	2900	—	—	—	—	53,09
2727	3000	35,10	11,47	—	—	53,26
3227	3500	—	12,24	—	—	—
3727	4000	—	12,90	—	—	—
4227	4500	—	13,49	—	—	—
4727	5000	—	14,01	—	—	—
5727	6000	—	14,93	—	—	—
6727	7000	—	15,72	—	—	—
7727	8000	—	16,46	—	—	—

* Приведены значения S_T° .

Таблица 163

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ДИССОЦИИАЦИИ $Hg_2(g)$

T, °K	lg K _p	T, °K	lg K _p	T, °K	lg K _p	T, °K	lg K _p
300	1,955	900	2,866	1500	3,151	1900	3,243
500	2,494	1100	3,011	1700	3,196	2100	3,285
700	2,722	1300	3,020				

Более точные уравнения могут быть получены на основании последних наиболее точных уравнений Мухачева и др. [89] для теплоты испарения и возгонки ртути:

$$\Delta G_{vT}^{\circ} = 15309,8 + 2,47647T \ln T - 2,81692 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 1,42017 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,35693 \cdot 10^{-9}T^4 + IT;$$

$$\Delta G_{sT}^{\circ} = 15554,1 + 42,128 \cdot 10^{-3}T \ln T + 3793,7 \cdot 10^{-6}T^2 + IT.$$

Для нахождения константы интегрирования I в первом уравнении удобнее всего использовать нормальную точку кипения $T_b = 629,73^{\circ}K$, $P = 760$ мм рт. ст.; во втором уравнении — тройную точку $T_m = 234,29^{\circ}K$, $P = 2,191 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Таким образом, получим для первого уравнения $I = -38,97342$, для второго $I = -28,43030$.

Разность этих выражений дает для плавления

$$\Delta G_{mT}^{\circ} = 244,3 - 2,43434T \ln T + 6,61062 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

$$- 1,42017 \cdot 10^{-6}T^3 + 10,54312T + 0,35693 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Функция Φ'' и таблицы термодинамических функций. Термодинамические функции твердой и жидкой ртути при низких температурах наиболее надежно были рассчитаны Бьюзи и Джоком [88] (см. табл. 164). Функции Φ' и Φ'' входят обычно в таблицы термодинамических функций. Соответствующие таблицы, заимствованные из справочника Сталла [44] для твердой, жидкой и газообразной ртути, представлены в табл. 165 и 166.

Таблица 164

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ РТУТИ
ПРИ НИЗКИХ И СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [88]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$
кал/(град·моль)					кал/(град·моль)				
10	1,06	0,70	0,24	0,462	180	6,377	12,124	7,511	4,975
15	1,754	1,251	0,532	0,719	200	6,519	12,832	8,043	5,121
20	2,462	1,856	0,787	1,069	220	6,679	13,164	8,537	5,256
30	3,331	3,067	1,345	1,722	234,29 (ТВ)	6,808	14,217	8,871	5,346
40	4,288	3,645	1,632	2,013	234,29 (Ж)	6,806	16,559	8,871	7,688
50	4,762	5,207	2,477	2,730	240	6,795	16,723	9,056	7,667
60	5,119	6,110	3,008	3,102	260	6,758	17,265	9,666	7,599
70	5,358	6,918	3,510	3,408	280	6,721	17,765	10,228	7,537
80	5,536	7,645	3,981	3,664	298,16	6,688	18,187	10,701	7,486
90	5,678	8,306	4,425	3,881	300	6,684	18,228	10,746	7,482
100	5,797	8,911	4,844	4,067	350	6,598	19,251	11,889	7,362
120	5,983	9,985	5,613	4,372	400	6,539	20,128	12,866	7,262
140	6,123	10,919	6,305	4,614	450	6,502	20,896	13,716	7,180
160	6,245	11,744	6,934	4,810	500	6,484	21,580	14,469	7,111

Таблица 165

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ [44]
(АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ: 0–234,29° К — КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ;
234,29–629,73° К — ЖИДКАЯ; ВЫШЕ 629,73° К — ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ккал/моль
кал/(моль·град)				
0	0,000	0,000	Неопр.	—2,233
100	5,797	8,895	27,145	—1,825
200	6,519	13,148	19,188	—1,208
298	6,687	18,171	18,171	0,000
300	6,684	18,212	18,171	0,012
400	6,552	20,115	18,431	0,673
500	6,495	21,570	18,919	1,325
600	6,486	22,752	19,463	1,974
700	4,968	46,034	22,250	16,649
800	4,968	46,697	25,266	17,146
900	4,968	47,283	27,680	17,642
1000	4,968	47,806	29,667	18,139

Таблица 166

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$\Delta H^\circ f$	$\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
кал/моль·град				ккал/моль			
0	0,000	0,000	Не опр.	—1,481	15,404	15,404	Неопр.
100	4,968	36,366	46,211	—0,984	15,493	12,745	—27,854
200	4,968	39,810	42,248	—0,488	15,372	10,040	—10,971
298	4,968	41,794	41,794	0,000	14,652	7,609	—5,577
300	4,968	41,827	41,794	0,009	14,649	7,565	—5,511
400	4,968	43,254	41,989	0,506	14,485	5,230	—2,857
500	4,968	44,362	42,357	1,003	14,330	2,934	—1,282
600	4,968	45,268	42,769	1,500	14,178	0,668	—0,243
700	4,968	46,034	43,182	1,996			
800	4,968	46,697	43,581	2,493			
900	4,968	47,283	43,960	2,990			
1000	4,968	47,806	44,319	3,487			
1200	4,968	48,712	44,978	4,481			
1400	4,968	49,478	45,567	5,474			
1600	4,968	50,141	46,099	6,468	0,000	0,000	0,000
1800	4,968	50,726	46,581	7,461			
2000	4,968	51,250	47,022	8,455			
2200	4,968	51,723	47,428	9,449			
2400	4,968	52,155	47,804	10,442			
2600	4,968	52,553	48,155	11,436			
2800	4,968	52,921	48,482	12,430			
3000	4,968	53,264	48,790	13,423			

§ 18. СУЛЬФИД РТУТИ HgS ($M = 232,65$)

Кристаллическая структура, плотность, температура
плавления

Кристаллическая структура. Сернистая ртуть HgS является единственным устойчивым соединением в системе Hg—S [174]. Различают три модификации сульфида ртути:

I — низкотемпературная красная модификация, киноварь (α -HgS), имеет гексагональную структуру, тип B9, симметрия $D_{3h}^{4,6}$, параметры $a = 4,15$, $c = 9,50$ Å [175], в элементарной ячейке три молекулы;

II — высокотемпературная черная модификация (метакиноварь), метацинабарит (β -HgS), имеет кубическую решетку, тип K4, параметр $a = 5,84$ [175] или $a = 5,815$ [176]; $a = 5,8574$ Å [177];

III — γ -HgS (наблюдается в тонких пленках) — недавно полученная новая модификация [178]; γ -форма наблюдалась при быстром охлаждении нагретой пленки HgS, имеющей кубическую структуру. Кристаллы γ -HgS являются призматическими и ярко-красными с параметрами решетки: $a = 6,86 \pm 0,01$ и $c = 14,07 \pm 0,07$ Å [178].

Температура превращения. Результаты определения t_{tr} для $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения HgS распадаются на две группы. К первой группе следует отнести измерения, выполненные методом ДТА, ко второй — найденные пересечением прямых $\lg P - 1/T$ равновесий:

$$HgS (кр) = Hg (г) + 1/n S_n (г);$$

$$HgS (черн) = Hg (г) + 1/n S_n (г)$$

(табл. 167). Данные последней группы менее точны и дают по сравнению с первой группой завышенные результаты. Данные первой группы хорошо согласуются между собой. В работах [180, 181] использована менее точная методика измерений, чем в работах [134, 174]. Таким образом, для температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения HgS следует принять $t_{tr} = 345 \pm 5^\circ C$.

Таблица 167

ТЕМПЕРАТУРА $\alpha \rightarrow \beta$ -ПРЕВРАЩЕНИЯ HgS

$t, ^\circ C$	Автор	Год	Литературный источник
<i>Метод ДТА</i>			
400	Тредвелл и др.	1946	[179]
344±2	Диксон и др.	1959	[134]
335±10	Картис	1962	[180]
345±2	Каллерад	1965	[174]
357±10	Беленький и др.	1965	[181]
<i>Метод равновесия</i>			
386±2	Ринзе	1928	[182]
374	Ющенко и др.	1964	[183]

Наконец, этот же переход в тонких пленках наблюдался при $453^\circ C$ [178].

Температура полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \beta$ в тонких пленках составляет $473^\circ K$ [178].

Плотность. Данные различных авторов по плотности HgS при нормальных условиях приведены в табл. 168. В табл. 169 приведены величины плотности при различных температурах.

Температура плавления. По старым данным [193], сульфид ртути плавится при $1450^\circ C$, находясь в запаянной ампуле под давлением инертного газа 120 ат. По современным данным Каллерада [179], Hg в тех же условиях под давлением 70—150 ат плавится конгруэнтно при $825 \pm 2^\circ C$.

Таблица 168

ПЛОТНОСТЬ HgS

$d, g/cm^3$	$t, ^\circ C$	Модификация, вид, состояние	Год	Автор	Литературный источник
7,81	—	—	1885	Пенфильд	[184]
7,55—7,70	—	Аморфная Киноварь кристаллическая	1888	Кларк	[185]
8,06—8,12	—				
7,095—7,142	—				
8,0395	17	Метакиноварь	1890	Мельвиль	[186]
7,6242	18	Черная возогнанная	1894	Спринг	[187]
7,5493	57,6	Черная			
		»			
7,2	25	Гексагональная Метакиноварь	1912	Аллен и Греншау	[188]
7,60	25				
8,1289	21,6	Красная осажденная	1913	Аллен и Греншау	[189]
8,0851	56,5				
8,1587	15,3				
8,176	25	То же	1924	Калкмейер и Бигвокт	[190]
8,0906	56,5	»			
7,69	—	Черная возогнанная			
7,676 *	—	Метакиноварь	1924	Леман	[191]
7,692 *	—				
8,15	—	Красная	1928	Ринзе	[182]
7,69	—				

* Определено рентгенографически.

Таблица 169

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ HgS ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО СПРИНГУ [192]

$t, ^\circ C$	$d, g/cm^3$	$t, ^\circ C$	$d, g/cm^3$
<i>Красная, осажденная HgS</i>		56,7	8,0906
21,6	8,1289	77,5	8,0979
23,5	8,1246	77,7	8,0978
34,4	8,1004	<i>Черная, аморфная HgS</i>	
34,6	8,1016	18,3	7,6242
56,6	8,0830	20	7,5543
77,7	8,0886	23,6	7,6047
<i>Красная, возогнанная HgS</i>		35,4	7,5697
15,8	8,1587	56,5	7,5500
18,0	8,1464	56,6	7,5494
34,6	8,1181	77,5	7,5578
		77,8	7,5610

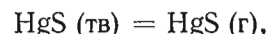
Давление насыщенного пара

По старым данным [194—197], HgS возгоняется ниже точки плавления. В вакууме заметная возгонка начинается при 400—450° С [195, 196], на воздухе — при 240° С [197].

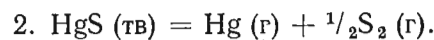
Согласно современным представлениям, испарение сульфида ртути имеет диссоциативный характер. Как было показано масс-спектрометрическими исследованиями [198, 199], при испарении сульфидов цинка, кадмия и ртути происходит их разложение на газообразные атомы металла и молекулы серы. В общем случае это отвечает реакции



Предположение, высказанное в работах [200—202], о молекулярном испарении



как показано в работе [199], является неоправданным. По данным Голдфинжера и др., испарение в основном протекает по схеме



Кроме этого, в парах присутствуют около 2—3% S₆ и незначительное количество молекул S₇. Результаты масс-спектрометрических измерений константы равновесия

этой реакции приведены в табл. 170, они описываются уравнением

$$\lg K_p = - \frac{(22690 \pm 1340)}{T} + (28,149 \pm 2,578), \quad (481 - 569^\circ \text{K}).$$

Прямые измерения давления пара красной и черной модификации HgS были выполнены Ринзе [203] методом мембранного манометра. Эти данные соответствуют уравнениям:

для красной HgS

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(6289 \pm 44)}{T} + (10,434 \pm 0,298), \quad (606 - 691^\circ \text{K});$$

для черной HgS

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(5580 \pm 330)}{T} + (9,298 \pm 0,490), \quad (604 - 764^\circ \text{K});$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(5814 \pm 44)}{T} + (9,663 \pm 0,164), \quad (774 - 924^\circ \text{K}).$$

Измерения Тредвелла и Шауфельбергера [179] выполнены методом потока и описываются уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -5870/T + 9,77, \quad (523 - 723^\circ \text{K}),$$

которое отвечает общему давлению в равновесии 2. Измерения Хсиао и Шлехтена [201] были проведены методом Лэнгмюра. Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -5586/T + 6,823, \quad (503 - 603^\circ \text{K}),$$

они существенно занижены из-за неверной методики измерения температуры испарения. Ющенко и Цейдлер [183] измерили давление пара обеих модификаций HgS методом потока. Методом Исаковой и Пономарева они определили, что степень диссоциации HgS в парах по реакции (2) при температурах 250—500° С > 99% и рассчитали общее давление всех продуктов диссоциативного испарения HgS (P_{HgS} + P_{Hg} + P_{S₂}):

$$\text{для красной HgS}$$

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -6862,5/T + 11,2972, \quad (523 - 628^\circ \text{K});$$

для черной HgS

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -5591,5/T + 9,3315, \quad (666 - 766^\circ \text{K}).$$

Данные этой работы были пересчитаны Пашинкиным¹ более точно на случай испарения по реакции (2) (P = P_{Hg} + P_{S₂}):

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -6855,8/T + 11,4068, \quad (523 - 628^\circ \text{K});$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -5577,6/T + 9,4303, \quad (666 - 766^\circ \text{K}).$$

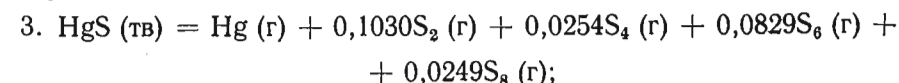
Наконец, данные измерений Исаковой [205], выполненных методом «точек кипения», описываются уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -5752,8/T + 9,559, \quad (673 - 773^\circ \text{K}),$$

которое дает общее давление пара в равновесии (1). Следует отметить, что различие в величинах lg P_{общ}, полученных прямыми методами [203, 205], т. е. отвечающих равновесию (1), и рассчитанных для равновесия (2) [179, 183], невелико и составляет не более 0,10—0,15. Измерения, выполненные методом Кнудсена [199] или Лэнгмюра [201], практически точно соответствуют реакции (2).

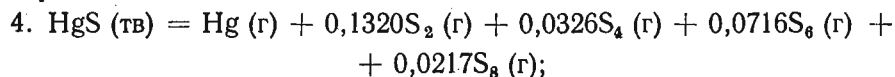
Равновесие (1) с учетом сложного состава паров серы (S₂, S₄, S₆, S₈), по данным прямых измерений давления пара [203] и [205], было рассчитано Пашинкиным для средних температур различных интервалов измерений. Значения K₄ = P_{S₂}²/P_{S₄}, K₆ = P_{S₂}³/P_{S₆} и K₈ = P_{S₂}⁴/P_{S₈} были взяты из работы [206]. Таким образом, из данных [203] получено:

$$T_{\text{ср}} = 629^\circ \text{K}$$

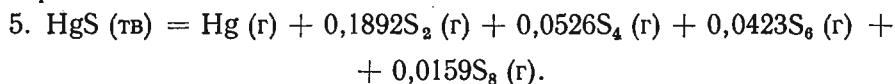


¹ Расчеты выполнены А. С. Пашинкиным для справочника «Термические константы веществ», т. IV [204].

$$T_{\text{ср}} = 684^{\circ} \text{ K}$$

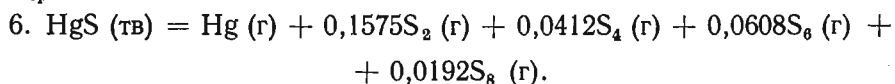


$$T_{\text{ср}} = 850^{\circ} \text{ K}$$



Из данных Исаковой [205] получено:

$$T_{\text{ср}} = 723^{\circ} \text{ K}$$



Сравнение данных рассмотренных работ по зависимости $\lg P$ — $1/T$, за исключением работы [201], показывает их хорошее согласие. Наибольшее расхождение в угле наклона кривой наблюдается в работах [183, 199] для низкотемпературной области. Таким образом, для расчетов давления пара HgS следует рекомендовать уравнения Ринзе, Тредвелла, Исаковой и Ющенко.

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения. Энтальпия и энтропия

Теплоемкость. Средняя теплоемкость HgS определялась рядом авторов (табл. 171). Наиболее надежные и систематические данные получены Расселом [207] и Спрингом [208]. На основании этих данных Герасимов, Крестовников и Шахов [139] составили уравнение истинной молярной теплоемкости HgS:

$$C_p = 11,80 + 3,83 \cdot 10^{-3}t - 2,87 \cdot 10^{-5}t^2, [(-189) \div (+98^{\circ} \text{ C})],$$

$$C_p = 8,616 + 1,95 \cdot 10^{-2}T - 2,87 \cdot 10^{-5}T^2, (86-371^{\circ} \text{ K}).$$

В результате критической оценки имеющихся данных и экстраполяции кривой теплоемкости HgS для низких температур вплоть до 0° K по кубическому закону с использованием таблиц Митинг [214] Крестовниковым и др. [215] были рассчитаны низкотемпературные теплоемкости HgS (табл. 172). Позднее низкотемпературная теплоемкость HgS была измерена Кингом и Веллером [216] в интервале $52,16-296,75^{\circ} \text{ K}$. Ниже приведены сглаженные величины:

$T, ^{\circ}$	50	100	150	200	250	298,15
$C_p, \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$	5,58	8,02	9,62	10,57	11,18	11,57

Из сравнения этих данных с табл. 172 видно, что опытные данные существенно уточнили расчетные.

Для истинной молярной теплоемкости HgS на основании данных Рассела [207], и Коппа [209] Келли [218, 219] составлено уравнение

$$C_p = 10,9 + 3,65 \cdot 10^{-3}T.$$

Таблица 171

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ HgS, ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Температура				C_p кал/(г·град)	C_p кал/(моль·град)	Год	Автор	Литературный источник
средняя °C	сред- ная °K	пределы °C						
		от	до					
Приведены теплоемкости из расчета на удвоенную формулу (HgS) ₂								
—138	135,2	—189	—79	0,0391	9,10	1912	Рассель	[207]
—37	236,2	—74	0	0,0488	11,36	1912		
25,5	298,7	2	49	0,0515	11,98	1912		
27,5	300,7	25	30	0,0749 *	17,43	1894		
27,5	300,7	25	30	0,0835 **	19,43			
37,5	310,7	35	40	0,0871 *	20,27			
37,5	310,7	35	40	0,0967 **	22,50			
47,5	320,7	45	50	0,0934 *	21,73			
47,5	320,7	45	50	0,1102 **	25,64			
57,5	330,7	55	60	0,0985 *	22,92			
57,5	330,7	55	60	0,1103 **	25,67			
67,5	340,7	65	70	0,1074 *	24,99			
67,5	340,7	65	70	0,1206 **	28,06			
77,5	350,7	75	80	0,1270	29,55			
77,5	350,7	75	80	0,1433	33,34			
Данные, вызывающие сомнения; приведены теплоемкости из расчета на нормальную формулу HgS								
32	305,2	12	51	0,0517	12,03	1865	Копп	[209]
56	329,2	14	98	0,0512	11,92	1841	Реньо	[200]
—	—	—	—	0,0548	12,75	1904	Штрейнтц	[211]
—	—	—	—	0,0597	13,89	1840	Де ля Рив, Марсе	[212]
—	—	—	—	0,0529	12,31	1894	Селла	[213]

* Черная. ** Киноварь

* Черная. ** Киноварь

Таблица 172

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СУЛЬФИДА РТУТИ ПРИ ГЛУБОКИХ, НИЗКИХ И КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ, ПО ДАННЫМ [215], кал/(моль·град)

$T, ^{\circ} \text{K}$	C_p	$T, ^{\circ} \text{K}$	C_p	$T, ^{\circ} \text{K}$	C_p	$T, ^{\circ} \text{K}$	C_p
20	1,32	100	7,60	180	10,04	260	11,54
40	4,08	120	8,30	200	10,50	280	11,80
60	5,70	140	9,02	220	10,90	300	12,80
80	6,78	160	9,60	240	11,20	—	—

Величины, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. 173.

Теплота превращения. Сводка величин ΔH_{tr} приведена в табл. 174. Расчет по II закону теплоты $\alpha \rightarrow \beta$ превращения на основании данных [203] по давлению пара красной и черной

Таблица 173

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМОСТЬ HgS ПО УРАВНЕНИЮ КЕЛЛИ [218, 219],
кал/(моль·град)

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
273	11,90	450	12,55	650	13,28	850	14,00
300	12,00	500	12,73	700	13,46	853	14,02
350	12,18	550	12,82	750	13,65	—	—
400	12,36	600	13,10	800	13,82	—	—

модификации HgS дает $\Delta H_{tr} = 3157$ кал/моль. В одной из работ приведена округленная величина 3200 кал/моль, которую и следует считать наиболее надежной.

Теплота испарения. Теплота диссоциативного испарения красной HgS по реакции (2) (здесь и далее указаны реакции, приведенные на с. 154—156), рассчитанная Гольдфинжером [199]

Таблица 174

ТЕПЛОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ HgS

Форма		T, °K	ΔH_{tr} кал/моль	Год	Автор	Литературный источник
исходная	конечная					
Красная аморфная	Черная осажденная	—	240 *	1896	Варе	[220]
Красная кристаллическая	Красная аморфная	—	60			
То же	Черная кристаллическая	—	300			
»	—	293	950 ± 100	1932	Брицке и Капустинский	[217]
»	—	—	1000	1952	Россини	[116]
»	—	—	1000	1958	Кубашевский и Эванс	[83]
Красная	Черная	298	5023	1946	Тредвелл и Тауфельберг	[179]
»	»	659	4900 ± 3400	1928	Ринзе	[203]

* Измерено при комнатной температуре.

по III закону из данных по равновесию (2), составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = 43\,850$ кал/моль. Расчет Пашилкина¹ из тех же данных по III закону с использованием значений энтальпии и функции Φ' для HgS, принятых в справочнике Медведева [204], дает совпадающую величину $\Delta H_{298}^{\circ} = 43\,824 \pm 1000$ кал/моль.

Расчет Пашилкина по II закону по уточненным реакциям (3)—(6) для испарения HgS, основанный на данных [203, 205], приводит для реакции (2) соответственно к величинам (для HgS (красн)):

Реакция	(3)	(4)	(5)	(6)
ΔH_{298}° , кал/моль	45 421	45 104	47 461	46 642

Подобный же расчет Келли [221] с несколько отличными значениями теплоемкостей и с учетом только трех молекулярных форм газообразной серы: S₂, S₆, S₈ (на основании данных Проинера [222]) привел к близкой величине $\Delta H_{298}^{\circ} = 45\,560$ кал/моль. Таким образом, в настоящее время можно рекомендовать величину

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 45\,500 \pm 1000 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия. На основании расчета теплоемкости HgS в работе [215] были рассчитаны значения энтальпии при низких температурах (табл. 175).

Таблица 175

ЭНТАЛЬПИЯ СУЛЬФИДА РТУТИ, ПО ДАННЫМ [215], кал/моль

T, °K	H _T - H ₀	T, °K	H _T - H ₀	T, °K	H _T - H ₀	T, °K	H _T - H ₀
20	6,24	100	432	180	1148	260	2226
40	63,2	120	590	200	1352	280	2260
60	162,4	140	764	220	1566	300	2598
80	288,0	160	952	240	1798	—	—

Уравнение энтальпии HgS при высоких температурах составлено Келли [218, 219]

$$H_T^{\circ} - H_0^{\circ} = 10,9T + 1,826 \cdot 10^{-3}T.$$

Результаты расчетов по этому уравнению приведены в табл. 176.

Энтропия. Все данные табл. 177 по энтропии HgS, за исключением работы [216], являются оценками. Значение $S_{298}^{\circ} = 19,7 \pm \pm 0,5$ э. е. получили Кинг и Веллер по данным для теплоемкости в интервале 52,16—296,75° K графическим интегрированием с экс-

¹ См. примечание на с. 155.

Таблица 176

ЭНТАЛЬПИЯ СУЛЬФИДА РТУТИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ,
ПО [219], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$
273	3112	450	5275	650	7855	850	10 582
300	3434	500	5906	700	8532	853	10 623
350	4039	550	6547	750	9202	—	—
400	4653	600	7197	800	9888	—	—

Таблица 177

ЭНТРОПИЯ HgS, э. е.

S для кри- сталлической HgS	S для черной HgS	S_{298} для красной HgS	Год	Автор	Литературный источник
—	19,9	18,6	1952	Россини	[116]
—	—	19,5 ± 1,5	1958	Кубашевский и Эванс	[83]
23 ± 1	—	—	1961	Келли и Кинг	[168]
—	—	19,7 ± 0,5	1962	Кинг и Веллер	[216]
—	21,1	19,7	1969	Вагман и др.	[166]

траполяцией к самым низким температурам. С использованием уравнения Келли для C_p , получаем для энтропии HgS уравнение

$$S_T^\circ = -43,4 + 25,07 \lg T + 3,65 \cdot 10^{-3} T.$$

Величины, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. 178.

Таблица 178

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ HgS, кал/(моль·град)

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	S_T°	Φ_T'	Φ_T''	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	S_T°	Φ_T'	Φ_T''
0	273	18,7	7,3	18,7	327	600	28,4	16,4	21,6
27	300	19,9	8,5	18,9	427	700	30,3	18,1	22,5
127	400	23,3	11,7	19,5	527	800	32,3	19,9	23,8
227	500	26,1	14,3	20,5					

Там же приведены значения функций Φ_T' и Φ_T'' , рассчитанные по формулам $\Phi_T' = -(H_T^\circ - H_0^\circ)/T + S_T^\circ$ и $\Phi_T'' = -(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T + S_T^\circ$.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал
образования HgS

Теплота образования. Теплота образования HgS определялась во многих работах с использованием как термохимических методов, так и методов равновесия. Термохимические исследования, которые были выполнены методом определения теплот осаждения или теплот растворения, выполнены очень давно и могут представлять сейчас лишь исторический интерес (табл. 179).

Таблица 179

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ HgS ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	Излучаемые реакции	Год	Автор	Литературный источник
10 700	$\text{HgCl}_2 \cdot aq + \text{H}_2\text{S} \cdot aq \rightarrow$ $\rightarrow \text{HgS (черн)} + \text{HCl} \cdot aq$	1875	Бертло	[223]
7 200	$\text{Na}_2\text{S} \cdot aq + \text{HgCl}_2 \cdot aq \rightarrow$ $\rightarrow \text{HgS (черн)} + 2\text{NaCl} \cdot aq$	1886	Томсен	[224]
10 900	$\text{HgO (тв)} + \text{H}_2\text{S} \cdot aq \rightarrow \text{HgS (черн)} + \text{H}_2\text{O}$	1906	Варе	[220]

Определения, выполненные методом равновесия, относятся к трем группам: 1) равновесие с водородом, 2) измерение давления пара, 3) измерение электродвижущих сил в водном электролите. Благодаря тому, что испарение HgS имеет диссоциативный характер, измерения давления пара могут быть использованы для вычисления теплоты образования сульфида. Эти работы рассмотрены в разделе «Давление пара». Результаты расчетов ΔH_f° по II и III законам из данных по всем трем группам работ¹ приведены в табл. 180, 181. Как видно из табл. 180, значения ΔH_f° для киновари имеют значительный разброс, в особенности рассчитанные из данных по давлению пара. С точки зрения расчетов по II закону наиболее надежными следует считать величины, полученные из данных Ринзе, Исаковой и Ющенко. Следует отметить, что расчет по данным прямых измерений Исаковой и Ринзе производился с учетом сложного молекулярного состава паров серы (см. разделы «Давление пара» и «Теплота испарения»).

Расчеты по III закону более достоверны, однако они возможны лишь в ограниченном числе случаев. Величины ΔH_f° , рассчитанные по данным Гольдфинжера, являются ненадежными, так как они заметно занижены. Более надежными являются величины, рассчитанные по данным работ Тредвелла и Пелабона (последнего в особенности), выполненных статическим методом.

¹ См. примечание на с. 155.

11 Я. И. Герасимов

Таблица 180

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ КИНОВАРИ HgS (красн.),
ПО РАСЧЕТАМ ПАШИНКИНА (см. с. 155), ИЗ ДАННЫХ ПО РАВНОВЕСИЮ
[ПРИНЯТО $\Delta H_{tr}^{\circ} (\alpha \rightarrow \beta) = 4300 \text{ кал/моль}$]

$-\Delta H_{298}^{\circ}, \text{ кал/моль}$		Равновесие	Метод исслед.	Год	Автор	Литератур- ный источник
по II закону	по III закону					
—	13 189 ± ± 300	HgS (красн) + + H ₂ = Hg (ж) + + H ₂ S (г)	Статиче- ский	1901	Пелабон	[225]
—	12 664 ± ± 600	HgS (черн) + + H ₂ = Hg (г) + + H ₂ S (г)				
14 174	—	HgS (красн) + + H ₂ = Hg (ж) + + H ₂ S (г)				
17 191	13 334 ± ± 300	HgS (черн) + + H ₂ = Hg (г) + + H ₂ S (г)	То же	1946	Тредвелл	[179]
15 183 ± ± 2 300	—	HgS (красн) = = Hg (г) + + $\frac{1}{n}S_n$ (г)				
15 500 ± ± 3 700	—	HgS (черн) = = Hg (г) + + $\frac{1}{n}S_n$ (г)				
17 540 ± ± 3 300	—		Мембран- ный манометр	1928	Ринзе	[203]
22 766	13 903 ± ± 2 000	2HgS (красн) = = 2Hg (г) + + S ₂ (г)				
18 301	—	HgS (красн) = = Hg (г) + + $\frac{1}{2}S_2$ (г)	Потока	1964	Ющенко	[183]
16 721	—	HgS (черн) = = Hg (г) + + $\frac{1}{n}S_n$ (г)	Точек кипения	1967	Исакова	[205]

Таким образом, из расчетов по II и III законам на основании рекомендованных работ получено два различных результата. Данные справочника Россини ($-13\,900$) не могут приниматься во внимание, так как основаны на старых термохимических работах. По данным Фримена¹, $\Delta H_{f298}^{\circ} = -12\,900$ и Гольдфинжера [199] $\Delta H_{f298}^{\circ} = -13\,800 \text{ кал/моль}$. Эти величины были рассчитаны авторами в работе [228] с использованием оценочных значений $H_T - H_{298}$ и Φ_T для HgS.

¹ Freeman L. Oklahoma State Univ. Research Foundation Report. № 60, 1962.

Таблица 181

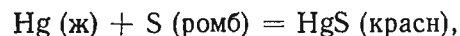
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРНОГО HgS, ПО РАСЧЕТАМ ПАШИНКИНА
(см. с. 155), ПО II ЗАКОНУ ИЗ ДАННЫХ ПО РАВНОВЕСИЮ

$-\Delta H_{f298}^{\circ}, \text{ кал/моль}$	Равновесие	Метод исследований	Год	Автор	Литератур- ный источник
12 891	HgS (черн) + H ₂ = = Hg (г) + H ₂ S (г)	Статиче- ский Мембран- ный манометр Потока	{ 1946 1901	Тредвелл Пелабон	[179] [225]
11 200 } 13 240 }	HgS (черн) = = Hg (г) + $\frac{1}{n}S_n$ (г)				
11 003	HgS (черн) = = Hg (г) + $\frac{1}{2}S_2$ (г)				
10 105	HgS (черн) = = Hg (г) + $\frac{1}{2}S_2$ (г)	»	1964	Ющенко	[183]
12 421	HgS (черн) = = Hg (г) + $\frac{1}{n}S_n$ (г)				
5 446	Hg (ж) + H ₂ S (г) = = HgS (черн) + H ₂				
		Точек кипения Э. д. с. в водном электро- лите	1967	Исакова	[205]
		То же	1942	Маколкин	[226]
5 146	Hg (ж. кр) + H ₂ S (г) = = HgS (черн) + H ₂	То же	1951	Гоатс и др.	[227]

Величина ΔH_{tr} киноварь \rightarrow метациннабарит известна с относительно большой погрешностью ($4300 \pm 1500 \text{ кал/моль}$). Поэтому из значений, приведенных в табл. 180, наибольшего внимания заслуживают те, которые вычислены из данных по равновесию с участием красной HgS. С учетом приведенных критических замечаний для выбора рекомендованных величин остаются две работы: Пелабона и Ринзе. Поэтому для киновари можно рекомендовать среднее из результатов этих работ: $\Delta H_{f298}^{\circ} = -14\,200 \pm \pm 2000 \text{ кал/моль}$.

Сводка величин ΔH_{f298}° , рассчитанных для черного HgS, приведена в табл. 181. Очевидно, что данные, полученные методом э. д. с., заметно занижены, остальные величины удовлетворительно согласуются между собой, поэтому рекомендуемое значение ΔH_{f298}° для HgS (черн) может быть выбрано как среднее из величин, рассчитанных из наиболее надежных работ [179, 183, 203, 205], причем из работы Ринзе используется только первое значение, которое лучше соответствует принятому значению ΔH_{tr} . Таким образом, для HgS (черн) рекомендуется $\Delta H_{f298}^{\circ} = -11\,200 \pm 1\,200 \text{ кал/моль}$. В справочнике [166] рекомендованы близкие величины: $-13\,900$ для красной и $-12\,800 \text{ кал/моль}$ для черной модификации.

С использованием значений теплоемкостей и теплот образования, принятых в настоящем справочнике, получаем следующие уравнения для теплот образования киновари и метациннабарита:

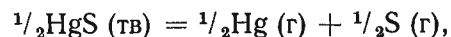


$$\Delta H^\circ_f T = -14\,417 + 0,9T - 1,295 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,19 \cdot 10^5 T^{-1};$$



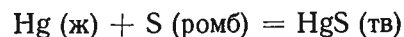
$$\Delta H^\circ_f T = -11\,417 + 0,9T - 1,295 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,19 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энергия диссоциации. По данным Берковица и Маркварта [198], энергия диссоциации газообразного HgS $D_0 \leq \leq 50\,000$ кал/моль. Согласно Гольдфинжеру [199], верхний предел для энергии диссоциации составляет 53 000 кал/моль. Обе величины получены масс-спектрометрически. Из тех же данных рассчитана теплота атомизации



равная 47 000 кал/г-атом.

Энтропия образования. По уравнению



из стандартных энтропий, рекомендованных в справочнике,

$$\Delta S^\circ_{f_{298}} = -6,1 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

Изобарный потенциал образования (табл. 182). Из величин $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ и $\Delta S^\circ_{f_{298}}$, принятых в настоящем справочнике, имеем:

для красной HgS $\Delta G^\circ_{f_{298}} = -12\,380 \pm 2000$ кал/моль;

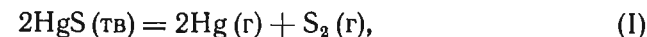
для черной HgS $\Delta G^\circ_{f_{298}} = -9380 \pm 1250$ кал/моль.

Таблица 182

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ HgS
Hg (ж) + S (ромб) = HgS (тв)

$-\Delta G^\circ_{f_{298}}$ кал/моль	Модификация	Метод	Год	Автор	Литературный источник
12 800	Красная	Расчет методом Σ -функций	1937	Келли	[221]
11 900	» Черная	Расчет по $\Delta H^\circ_{f_{298}}$, теплоемкости и константе равновесия	1946	Тредвелл	[179]
11 000					
11 670	Красная	—	1952	Россини	[116]
11 050	Черная				
12 100	Красная	—	1969	Вагман	[166]
11 400	Черная				

Так как в литературе не приведено уравнение для расчета изобарного потенциала образования HgS, рассмотрим здесь его вывод. Воспользуемся для этого опытными данными для константы равновесия реакции диссоциации



изучавшейся Келли [221] и Гольдфинжером и Женомом [199]. Составим выражение для ΔG°_T этой реакции. Теплоемкости принимаются равными:

для Hg (г) $C_p = 4,968$;

для S₂ (г) $C_p = 7,75 + 0,888 \cdot 10^{-3} T$;

для HgS (тв) $C_p = 10,9 + 3,65 \cdot 10^{-3} T$;

тогда для реакции (1) имеем

$$\Delta C_p = -4,11 - 6,41 \cdot 10^{-3} T;$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_0 + \int_0^T \Delta C_p dT = \Delta H^\circ_0 - 4,11T - 3,20 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1)$$

Теплота реакции (1), согласно [199], $\Delta H^\circ_{298} = 87\,700$ калорий на 2 моля HgS. Подставляя эту величину в уравнение (1), получаем $\Delta H^\circ_0 = 89\,209$. Далее, воспользовавшись формулой

$$\Delta G^\circ_T = -T \int \frac{\Delta H^\circ_T}{T^2} dT + IT,$$

получаем для реакции (1)

$$\Delta G^\circ_T = 89209 + 9,46T \lg T + 3,20 \cdot 10^{-3} T^2 + IT, \quad (2)$$

откуда

$$I = -4,576 \lg K_p - 89209/T - 9,46 \lg T - 3,20 \cdot 10^{-3} T. \quad (3)$$

Аналогичное уравнение для той же реакции было составлено Келли [22]:

$$\Sigma = -4,576 \lg K_p - 9,49 \lg T - 3,20 \cdot 10^{-3} T = \frac{\Delta H^\circ_0}{T} + I, \quad (4)$$

в котором было принято $\Delta H^\circ_0 = 92\,700$ для красной модификации и $\Delta H^\circ_0 = 84\,500$ кал/моль для черной. Опытные данные по равновесию реакции (1) и результаты расчетов по уравнению (4) приведены в табл. 183. В результате для диссоциации HgS получено:

для красной формы

$$\Delta G^\circ_T = 92700 + 9,49T \lg T + 3,20 \cdot 10^{-3} T^2 - 136,71T; \quad (5)$$

для черной формы

$$\Delta G^\circ_T = 84500 + 9,49T \lg T + 3,20 \cdot 10^{-3} T^2 - 124,54T. \quad (6)$$

ДИССОЦИАЦИЯ HgS, ПО КЕЛЛИ [221] [РЕАКЦИЯ $2\text{HgS} = 2\text{Hg}(r) + \text{S}_2(r)$]

$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{общ}}$	K_p	$-R \ln K$	$-9,49 \lg T$	$-3,2 \cdot 10^{-3} T$	z	$\frac{\Delta H_0}{T}$	I
<i>Красная модификация</i>								
610	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-10}$	43,61	-26,43	-1,95	15,23	151,97	-136,74
620	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$9,38 \cdot 10^{-10}$	41,30	-26,50	-1,98	12,82	149,52	-136,70
630	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-9}$	39,00	-26,57	-2,02	10,41	147,14	-136,73
640	$5,22 \cdot 10^{-3}$	$8,86 \cdot 10^{-9}$	36,84	-26,63	-2,05	8,16	144,84	-136,68
650	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$2,63 \cdot 10^{-8}$	34,68	-26,69	-2,08	5,91	142,62	-136,71
							Среднее	-136,71
<i>Черная модификация</i>								
610	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-10}$	42,30	-26,43	-1,95	13,92	138,52	-124,60
650	$8,24 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-8}$	34,31	-26,69	-2,08	5,44	130,00	-124,60
700	$3,32 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-6}$	25,41	-27,00	-2,24	-3,83	120,71	-124,54
750	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	17,75	-27,28	-2,40	-11,93	112,67	-124,60
800	$3,25 \cdot 10^{-1}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	11,24	-27,55	-2,56	-18,87	105,62	-124,49
850	$8,32 \cdot 10^{-1}$	$6,55 \cdot 10^{-2}$	5,42	-27,80	-2,72	-25,10	99,41	-124,51
900	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$8,48 \cdot 10^{-1}$	0,33	-28,04	-2,88	-30,59	93,89	-124,48
							Среднее	-124,54

Вернемся к нашим уравнениям (2) и (3). Если воспользоваться для расчета постоянной I данными [199] по константе равновесия (1) при 481, 499, 534 и 569° K (см. табл. 170), то для I получим соответственно -126,11; -127,22; -129,70 и -130,46. Как видно, I изменяется с температурой, что говорит о недостаточной надежности данных [199] по K_p . Поэтому, учитывая, что величина ΔH_{298}° для реакции (1), рекомендованная Келли, практически совпадает с принятой в настоящем справочнике (см. с. 163), а величины I в табл. 183 не изменяются с температурой, приходим к заключению, что можно остановиться на уравнениях Келли (5) и (6).

Воспользуемся далее принятыми в настоящем справочнике уравнениями для возгонки серы и испарения ртути:

$$\text{S (ромб)} = \frac{1}{2}\text{S}_2(r); \quad (\text{II})$$

$$\Delta G_{s,T}^\circ = 15680 - 0,68T \lg T + 2,90 \cdot 10^{-3}T^2 - 19,31T; \quad (7)$$

$$\text{Hg (ж)} = \text{Hg}(r); \quad (\text{III})$$

$$\Delta G_{o,T}^\circ = 15170 + 1,73T \lg T - 0,5 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6}T^3 - 35,02T \quad (8)$$

и рассчитаем уравнения для $\Delta G_{f,T}^\circ$ реакций образования HgS:

$$(\text{II}) + (\text{III}) - \frac{1}{2}(\text{I}) = (\text{V}); \quad \text{Hg (ж)} + \text{S (ромб)} = \text{HgS (красн)}; \quad (\text{V})$$

$$(7) + (8) - \frac{1}{2}(5) = (9);$$

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -15500 - 1,445T \lg T + 1,80 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6}T^3 + 14,08T; \quad (9)$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ = -12\,200 \text{ кал/моль};$$

$$(7) + (8) - \frac{1}{2}(6) = (10); \quad \text{Hg (ж)} + \text{S (ромб)} = \text{HgS (черн)}; \quad (\text{VI})$$

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -11\,400 - 1,445T \lg T + 1,80 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6}T^3 + 8,00T \quad (10);$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ = -9904 \text{ кал/моль}.$$

Как видно из сравнения полученных величин $\Delta G_{f,298}^\circ$ с принятыми в справочнике (см. с. 164), выведенные уравнения дают удовлетворительно согласующиеся результаты. Для полного согласования их в уравнениях (9) и (10) можно слегка изменить свободный член; тогда получим:

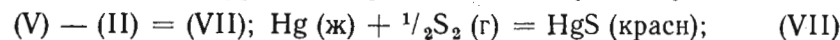
для реакции (V)

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -15680 - 1,445T \lg T + 1,80 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6}T^3 + 14,08T, \quad (11)$$

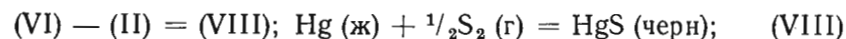
для реакции (VI)

$$\Delta G^\circ_f T = -10880 - 1,445T \lg T + 1,80 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6} T^3 + 8,00T. \quad (12)$$

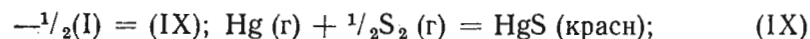
С помощью этих уравнений рассчитаем следующие реакции:



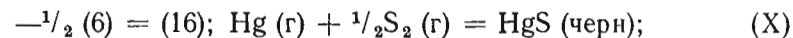
$$(11) - (7) = (13); \Delta G^\circ_T = -31360 - 0,76T \lg T - 1,10 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6} T^3 + 33,39T; \quad (13)$$



$$(12) - (7) = (14); \Delta G^\circ_T = -26560 - 0,76T \lg T - 1,10 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,26 \cdot 10^{-6} T^3 + 27,31T; \quad (14)$$



$$-\frac{1}{2}(5) = (15); \Delta G^\circ_T = -46350 - 4,745T \lg T - 1,60 \cdot 10^{-3} T^2 + 68,36T;$$



$$\Delta G^\circ_T = -42250 - 4,745T \lg T - 1,60 \cdot 10^{-3} T^2 + 62,27T. \quad (16)$$

Величины, рассчитанные по последним двум уравнениям [до 600° К расчеты производятся по уравнению (15), выше — по уравнению (16)], приведены в табл. 184.

Таблица 184

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА ОБРАЗОВАНИЯ
HgS (красн, черн) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta G^\circ_T, \text{ кал/моль}$	$\lg K_p = \lg P_{\text{Hg}} P_{\text{S}_2}^{1/2}$	$K_p^{-2/3} = P_{\text{Hg}} (\text{атм})$	$P_{\text{Hg}}, \text{ мм рт. ст.}$
200	-20 310	9,39	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$
400	-10 036	3,26	$6,77 \cdot 10^{-3}$	5,15
600	-1 245	0,312	0,632	480
800	+7 510	-1,525	15,15	11 500

§ 19. ЗАКИСЬ РТУТИ Hg_2O ($M = 417,18$)

Плотность, теплота и изобарный потенциал образования. Данные разных авторов по плотности Hg_2O собраны в табл. 185. В табл. 186 приведена сводка по теплоте образования твердого Hg_2O . Наиболее надежной следует считать величину,

Таблица 185

ПЛОТНОСТЬ Hg_2O

$d, \text{ г/см}^3$	Год	Автор	Литературный источник
10,69 *	1824	Герпат	[229]
8,9503	1832	Карстен	[230]
9,8	1883	Кларк	(цит. [231])
* При 16,7° С, вероятно, с примесью металлической ртути.			

Таблица 186

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Hg_2O (тв),
кал/моль

$-\Delta H^\circ_{298}$	Год	Автор	Литературный источник
24 860 *	1875	Томсен	[232]
22 200	1888	Нернст	[233]
22 170	1896	Варе	[234]
21 400	—	»	(цит. по [161])
21 621	1931	Шибата	[235]
21 580	1931	Шибата и др.	[236]
57 100 (г)	1949	Брицке и Капустинский	[161]
21 800	1952	Россини	[116]
21 500 ± 100 **	1953	Шварц	[237]
* Расчет.			
** При 18° С.			

полученную Шварцем [237]. Величина изобарного потенциала образования Hg_2O , по данным Томпсона [238], $\Delta G^\circ_f T_{298} = -13400 \text{ кал/моль}$.

Д и с с о ц и а ц и я. По Доновану [239], реакция диссоциации



начинается при 100° С. Это же установили Грехем [240], Брунс и Пфортден [241], Фуркруа и Тренар [242] и Шада [243] и показали, что медленная реакция разложения идет при обычной температуре. Колсон [244] также нашел, что Hg_2O быстро поглощает кислород при 100° С. Бэрфорд и Шада [245] показали, что при обычной температуре происходит как окисление, так и диссоциация. Брицке и Капустинский [161] приводят для теплоты диссоциации Hg_2O (г) величину 8500 кал/моль).

§ 20. ОКИСЬ РТУТИ HgO ($M = 216,5$)

Полиморфизм, кристаллическая структура,
плотность, температура плавления

П о л и м о р ф и з м. Окись ртути имеет две модификации: обычную — ромбическую (или орторомбическую) HgO (II) и ромбическую — Hg (I). Последняя была впервые получена Лярюзлем [246] при медленном осаждении HgO из раствора. Ромбоэдрическая форма HgO (I) превращается необратимо в орторомбическую HgO (II) при температуре выше 200° С. При термическом разложении $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при 350° С образуется только ромбическая форма HgO [247]. Красная и желтая HgO , полученные из растворов, идентичны и соответствуют ромбической модификации HgO (II) [247].

По-видимому, они различаются не кристаллической структурой, а лишь величиной зерен. Согласно [246], желтая окись не содержит ромбоэдрической окиси ртути.

Показано (248), что при температурах 35—200° С ромбоэдрическая HgO (I) часто переходит в ромбическую HgO (II). В интервале температур от комнатной до температуры разложения HgO (~500° С) ромбическая форма является более стабильной, что, однако, нельзя объяснить с кристаллографической точки зрения ввиду сходства структур (расстояния и углы между атомами Hg и O и их взаимная координация одинаковы). Различие состоит в строении цепочек O—Hg—O: спиральном для ромбоэдрической и зигзагообразном для ромбической.

Кристаллическая структура. Ромбоэдрическая или тригональная форма HgO (I) имеет пространственную группу $P 3_1 21 - D_3^4$ или $P 3_2 21 - D_3^6$, $Z = 3$ и изоструктурна с HgS [247]. Параметры решетки в табл. 187 указаны для гексагональной элементарной ячейки.

Таблица 187

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ HgO, Å

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Год	Литературный источник
<i>Ромбоэдрическая HgO (I)</i>				
3,578	—	8,685	1955	[246—248]
3,577	—	8,681	1957	[249]
<i>Ромбическая HgO (II)</i>				
3,302	5,515	3,520	1927	[246]
3,304	5,518	3,519	1954	[250]
3,311	5,526	3,526	1956	[251]
6,612	5,520	3,521 ₃	1956	[252]
6,608	5,518	3,519	1960	[253]
6,605	5,515	3,544	1960	[247]

Ромбическая или орторомбическая форма HgO (II) имеет пространственную группу $Pnma - D_{2h}^{16}$, $Z = 4$. Параметры решетки приведены в табл. 187.

Плотность. Плотность обеих форм HgO, по различным данным, приведена в табл. 188. Наиболее точные значения для форм (I) и (II) получены рентгенографически Свенсоном и др. [253] и Лярюэллем [247].

Термическое расширение. Коэффициент термического расширения HgO, по данным Жюля и Плейфера [257], равен $58,02 \cdot 10^{-6}$.

Поверхностное натяжение. Согласно Крустинсону [265], коэффициент поверхностного натяжения HgO составляет $750\,000 \text{ дин/см}$.

Таблица 188

ПЛОТНОСТЬ HgO

<i>d</i> , г/см ³	<i>t</i> , °C	Модификация, вид, состояние, метод	Год	Автор	Литературный источник
11,29	—	—	1821	Рожер и Дюма	[254]
11,074—11,085	17,5—18,3	—	1824	Герпат	[229]
11,0	—	—	1831	Буллэ	[255]
11,1909	4	—	1832	Карстен	[230]
11,164	—	—	1845	Плейфер и Джоуль	[256]
11,136	4	—	1848	Джоуль и Плейфер	[257]
11,0—11,29	—	—	1874	Шрёдер	[258]
11,08	27,5	Красная Желтая Красная измельченная	1903	Скоп	[259]
11,03	27,5				
11,11	—				
11,22	—				
11,24	—	Рентгенографический Желтая Красная В нефти, пикнометрический В ксилоле, пикнометрический В ксилоле с добавкой тиофена	1927	Захариазен	[260]
11,19	—				
11,12 ₆	—				
11,09 ₈	—				
11,11 ₆	—	Рентгенографический для I Рентгенографический для ромбической формы Рентгенографический для ромбоэдрической формы	1934	Коэн и Эддинг	[262]
11,14±0,05	—				
11,2	—				
11,2	—				
11,2	—	Рентгенографический для ромбической формы Рентгенографический для ромбоэдрической формы Рентгенографический для II Рентгенографический для I	1955	Ауривиллиус	[264]
11,2	—				
11,2	—				
11,2	—				
11,209	25	Рентгенографический для I	1958	Ауривиллиус и Карлсон	[200]
11,209	25		1960	Свенсон и др.	[253]
11,08±0,05	—	Рентгенографический для I	1960	Лярюэлль	[247]

Теплоемкость, теплота плавления и полиморфного превращения. Энтальпия, энтропия

Теплоемкость. Экспериментальные определения теплоемкости HgO были выполнены только при низких и средних температурах. Средние теплоемкости измеряли Реньо [266], Копп [267] и Рассел [268] (табл. 189). Истинные теплоемкости измеряли Рассел [268] (25,1—74,7° К), Гюнтер [269] (15—300° К), Гаррет (см. [270]) (85—300° К) и Бауэр и Джонстон [270] (16—300° К). Эти данные представлены в табл. 190.

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ HgO Таблица 189

Температура				\bar{c}_p кал (г·град)	\bar{C}_p кал (град·моль)	Год	Автор	Литературный источник
средняя °C	средняя °K	пределы, °C						
		от	до					
—135	138,2	—190	—80	0,0355	7,69	1912	Рассель	[268]
—37	236,2	—74	0	0,0449	9,73			
23	296,2	3	43	0,0503	10,89			
33,5	310,7	15	52	0,0530	11,48	1865	Копп	[267]
51,5	324,7	5	98	0,05179	11,22	1841	Реньо	[266]
61,5	334,7	25	98	—	11,5	1949	Келли *	[219]

* На основании данных Коппа [267].

* На основании данных Коппа [267].

ИСТИННАЯ МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОКИСИ РТУТИ, Таблица 190
кал/(моль·град)

T, °K	C_p	Автор	Литературный источник	T, °K	C_p	Автор	Литературный источник
10	0,19	Келли	[107]	120	7,5 ₅	Гюнтер	[269]
15	0,3	Гюнтер	[269]	150	8,2 ₇		
16	0,934	Бауэр и Джонстон	[270]	150	8,39		
25	1,94	Келли	[107]	150	8,125	Келли	[107]
25	2,223	Бауэр и Джонстон	[270]	180	8,9 ₂	Бауэр и Джонстон	[270]
25,1	1,973	Рассел	[268]	200	9,46	Гюнтер	[269]
28,7	2,378			200	9,123	Келли	[107]
30	2,5 ₅			200	9,123	Бауэр и Джонстон	[270]
32,6	2,921	Гюнтер	[269]	210	9,5 ₀	Бауэр и Джонстон	[270]
35,7	3,093	Рассел	[268]	225	9,7 ₅	Гюнтер	[269]
38,7	3,251	Гюнтер	[269]	225	9,536	Бауэр и Джонстон	[270]
40,5	3,615	Рассел	[268]	240	9,9 ₅	Гюнтер	[269]
42,4	3,966			250	9,907	Гюнтер	[269]
50	4,31			255	9,7 ₅	Бауэр и Джонстон	[270]
50	4,641	Келли	[107]	270	10,3 ₀	Гюнтер	[269]
60	5,3 ₂	Бауэр и Джонстон	[270]	275	10,245	Гюнтер	[269]
68,4	5,320	Гюнтер	[269]	285	10,5 ₀	Бауэр и Джонстон	[270]
70,4	5,691	Рассел	[268]	293,16	10,19	Джонстон	[269]
72,5	5,712			298,16	10,93	Гюнтер	[269]
74,7	5,775			298,16	10,528	Келли	[107]
90	6,6 ₅	Гюнтер	[269]	300	10,6 ₇	Бауэр и Джонстон	[270]
100	6,89	Келли	[107]	300	10,551	Гюнтер	[269]
100	6,796	Бауэр и Джонстон	[270]			Бауэр и Джонстон	[270]

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ 1/2 HgO, ПО ДАННЫМ [214] И [271] Таблица 191

t, °C	T, °K	C_p , кал/(г·атом·град) (графическая интерполяция)		$H_T - H_0$, кал/г·атом	
		[214]	[271]	[214]	[271]
—263,2	10	(0,10)	—	(0,25)	—
—253,2	20	(0,56)	—	(3,35)	—
—243,2	30	1,20	—	12,4	—
—233,2	40	1,81	—	27,9	—
—223,2	50	2,25	2,17	47,8	46,5
—213,2	60	2,55	—	71,8	—
—203,2	70	2,80	—	99,1	—
—193,2	80	2,97	—	128,0	—
—183,2	90	3,15	—	159	—
—173,2	100	3,34	3,50	191	192
—163,2	110	3,51	—	225	—
—153,2	120	3,68	—	261	—
—143,2	130	3,83	—	299	—
—133,2	140	3,93	—	338	—
—123,2	150	4,10	4,30	378	393
—113,2	160	4,22	—	420	—
—103,2	170	4,33	—	463	—
—93,2	180	4,42	—	506	—
—83,2	190	4,51	—	551	—
—73,2	200	4,60	4,81	597	—
—63,2	210	4,68	—	643	—
—53,2	220	4,75	—	690	—
—43,2	230	4,83	—	738	—
—33,2	240	4,90	—	787	—
—23,2	250	4,98	5,18	836	857
—13,2	260	5,05	—	887	—
—3,2	270	5,11	—	937	—
0	273,15	—	5,31	—	978
6,8	280	5,18	—	989	—
16,8	290	5,25	—	1041	—
25	298,15	5,41	—	—	1113
26,8	300	5,31	—	1094	—
46,8	320	(5,39)	—	(1201)	—
66,8	340	(5,50)	—	(1310)	—
86,8	360	(5,60)	—	(1421)	—
106,8	380	(5,69)	—	(1534)	—
126,8	400	(5,77)	—	(1649)	—
146,8	420	(5,83)	—	(1765)	—
166,8	440	(5,88)	—	(1882)	—
186,8	460	(5,93)	—	(2000)	—
206,8	480	(5,99)	—	(2119)	—
226,8	500	(6,04)	—	(2239)	—
246,8	520	(6,09)	—	(2360)	—
266,8	540	(6,14)	—	(2482)	—
286,8	560	(6,20)	—	(2606)	—
306,8	580	(6,25)	—	(2730)	—
326,8	600	(6,30)	—	(2856)	—

В работе Митинг [214] построена кривая теплоемкости и проведена экстраполяция ее к 0°K по закону T^3 и на область высоких температур — до 600°K . В 1929 г. в таблицах [271] были представлены рекомендованные величины C_p для $T \leq 273^\circ \text{K}$. Данные этих двух работ собраны в табл. 191. Величины Келли [107], приведенные в табл. 190, явились результатом расчетов по опубликованным данным и последующей интерполяции.

Уравнение для теплоемкости HgO рекомендовано Кубашевским и Эвансом [83]:

$$C_p = 9,00 + 6,0 \cdot 10^{-3} T, \text{ (точность 5\%)}$$

Энтальпия. Значения теплоемкости HgO , рассчитанные Митинг [214] и рекомендованные в [271], находятся в хорошем согласии (максимальное расхождение $\sim 4\%$). В соответствии с этими данными Крестовниковым, Вендрих и Фейгиной [215] рассчитаны значения энтальпии HgO , приведенные в табл. 191.

Герасимов и Крестовников [139] вычисляли энтальпию HgO графическим интегрированием кривой теплоемкости, построенной по данным Митинг, причем экстраполяция к 0°K производилась по уравнению Дебая. Эти данные приведены в табл. 192. Позднее Бауэр и Джонстон [270] из своих данных по низкотемпературной теплоемкости HgO вычислили значения приведенной энтальпии (приведены ниже в табл. 195), хорошо согласующиеся с вышеуказанными работами. Величины $H_T - H_0$ для HgO (тв) в интервале до 1000°K приводятся в справочнике Сталла [44] (см. табл. 196 на с. 177).

Таблица 192

ЭНТАЛЬПИЯ ОКИСИ РТУТИ, кал/моль [139]

$t, ^\circ \text{C}$	$H_T - H_0$	$t, ^\circ \text{C}$	$H_T - H_0$	$t, ^\circ \text{C}$	$H_T - H_0$	$t, ^\circ \text{C}$	$H_T - H_0$
-260	1,04	-100	930	60	2520	220	4370
-240	29,4	-80	1110	80	2740	240	4610
-220	95,6	-60	1290	100	2970	260	4860
-200	192	-40	1565	120	3190	280	5100
-180	313	-20	1680	140	3420	300	5350
-160	450	0	1885	160	3560	320	5600
-140	600	20	2095	180	3890	340	5850
-120	760	40	2310	200	4130	—	—

Энтропия (табл. 193). Для металлургических расчетов следует пользоваться величиной $S_{298}^\circ = 16,8 \pm 0,5$ э. е.

Для газообразной HgO , приняв $I = 93,5 \cdot 10^{-40}$ и $\omega = 478 \text{ см}^{-1}$, Келли [168] вычислил $S_{298}^\circ = 57,7 \pm 1,0$ э. е.

В табл. 194 приведены значения энтропии HgO , рассчитанные Герасимовым и Крестовниковым [139] на основании данных Митинг

Таблица 193

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ HgO (кр), э. е.

S_{298}°	Модификация	Метод	Год	Автор	Литературный источник
$16,6 \pm 1,0$	—	Рассчитано из теплоемкости	1894	Гюнтер	[272]
16,3	—	Рассчитано из [269] по C_p	1923	Льюис и Рендалл	[273]
$17,1 \pm 0,4^*$	Желтая	Из электрохимических измерений ΔS реакции $\text{HgO (желт)} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Hg}$	1926	Фрейд	[274]
16,2	—	Рассчитано из $\Delta S_{\text{обр}} \text{ HgO}$	1927	Ишикава и др.	[275]
17,6	Вероятно, желтая	Рассчитано из реакции $\text{HgO} + \text{H}_2 = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	1931	Шибата и Мурата	[276]
17,5			1931	Шибата и др.	[277]
$16,8 \pm 0,3$	Желтая и красная	Рассчитано из молярной теплоемкости Из данных по C_p	1931	Мак Дуэлл**	[280]
17,2	Красная		1931	Гаррет***	
16,774	—		1952 1953	Гарт Бауэр и Джонстон	

Величины, рекомендованные в основных современных справочниках

16,82	—	—	1929	—	[271]
$16,6 \pm 1,0$	Красная	}	1949	Брицке, Капустинский и др.	[161]
$17,5 \pm 0,4$	Желтая				
$16,6 \pm 1,0$	Красная	}	1950	Келли	[107]
$17,7 \pm 0,5$	Желтая				
17,2	Красная	}	1952	Россини	[116]
17,5	Желтая				
$16,80 \pm 0,08$	Красная	} На основании данных [272] и [281]	1961	Келли	[168]
17,3 \pm 0,5	Желтая				
$16,795 \pm 0,03$	—				
16,80	Красная	} На основании данных [274] и [277]	1963	Сталл	[44]
17,0	Желтая				
17,6	Гексагональная				
—	—	—	1969	Вагман	[166]

* Пересчет данных Фрейда с новым значением энтропии H_2O дает для желтой HgO $S_{298}^\circ = 18,1$ э. е.

** L. A. Mc Dowell Thesis Ohio State Univ., 1931, p. 1.

*** Garrett A. B. Thesis. Ohio State Univ., 1931, p. 9.

Таблица 194

ЭНТРОПИЯ $1/2\text{HgO}$, ПО ДАННЫМ [214]

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	S_T°	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	S_T°
-263,2	10	(0,035)	-23,2	250	7,25
-253,2	20	(0,233)	-13,2	260	7,38 *
-243,2	30	(0,599)	-3,2	270	7,45
-233,2	40	1,03	0	273,1	7,64
-223,2	50	1,47	6,8	280	7,84 *
		1,45 *			7,83
-213,2	60	1,85	16,8	290	8,00
-203,2	70	2,33	25	298,15	8,41 *
-193,2	80	2,72	26,8	300	8,18
-183,2	90	3,08	46,8	320	8,53
-173,2	100	3,42	66,8	340	8,85
		3,40 *			
-163,2	110	3,74	86,8	360	9,17
-153,2	120	4,06	106,8	380	9,75
-143,2	130	4,36	126,8	400	9,77
-133,2	140	4,65	146,8	420	10,05
-123,2	150	4,93	166,8	440	10,34
		4,98 *			
-113,2	160	5,20	186,8	460	10,60
-103,2	170	5,46	206,8	480	10,84
-93,2	180	5,70	226,8	500	11,09
-83,2	190	6,00	246,8	520	—
-73,2	200	6,18	266,8	540	11,54
		6,27 *			
-63,2	210	6,40	286,8	560	11,78
-53,2	220	6,65	306,8	580	12,00
-43,2	230	6,84	326,8	600	12,21
-33,2	240	7,05	—	—	—

* Рекомендованные по ИСТ [271].

[214]. Энтропия HgO при низких температурах, по расчетам Бауэра и Джонстона [270], приведена в табл. 195. Абсолютная энтропия HgO в широком интервале температур от 0 до 1000°K , по данным справочника Сталла [44], представлена в табл. 196.

Таблицы термодинамических функций HgO (кр) при низких температурах составлены Бауэром и Джонстоном [270] (см. табл. 195); их значения вплоть до высоких температур приведены в справочнике [44] (см. табл. 196).

Таблица 195

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ HgO (кр), ПО ДАННЫМ [270],
кал/(моль·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$\frac{H_T - H_0}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_0^\circ)}{T}$	S_T°
16	0,934	0,234	0,077	0,311
25	2,223	0,728	0,276	1,004
50	4,641	2,148	1,234	3,382
75	5,904	3,206	2,316	5,522
100	6,796	3,997	3,352	7,349
125	7,505	4,630	4,313	8,943
150	8,125	5,161	5,206	10,367
175	8,668	5,625	6,037	11,662
200	9,123	6,035	6,815	12,850
225	9,536	6,401	7,548	13,949
250	8,907	6,733	8,240	14,973
275	10,245	7,037	8,897	15,934
298	10,528	7,298	9,426	16,774
300	10,551	7,318	9,521	16,839

Таблица 196

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСИ РТУТИ HgO (кр) [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$\Delta H^\circ f$	$\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
0	0,000	0,000	Неопределенность	-2176	-20 605	-20 605	Неопределенность
100	6,769	7,371	25,131	-1776	-20 969	-18 741	40,955
200	9,123	12,871	17,717	-0969	-21 119	-16 441	17,964
298	10,531	16,795	16,795	0	-21 699	-13 983	10,250
300	10,552	16,860	16,795	20	-21 698	-13 935	10,151
400	11,550	20,037	17,222	1126	-21 608	-11 358	6,206
500	12,340	22,703	18,058	2323	-21 429	-8 815	3,853
600	12,935	25,008	19,029	3587	-21 191	-6 315	2,300
700	13,400	27,038	20,031	4905	-34 937	-2 286	0,714
800	13,745	28,851	21,022	6263	-34 475	+2 347	-0,647
900	14,012	30,486	21,984	7652	-33 989	6 922	-1,681
1000	14,200	31,973	22,910	9063	-33 489	11 440	-2,500

Примечание. $\Phi_T'' = -\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования HgO

Теплота образования. (табл. 197). Как видно из этой таблицы, для красной и желтой формы HgO получены близкие величины, различие между которыми не превышает погрешности опыта.

Таблица 197

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ HgO, кал/моль

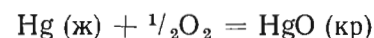
$-\Delta H_{298}^{\circ}$	Состояние, метод	Год	Автор	Литературный источник	
20 000	$2\text{KOH} + \text{HgCl}_2$ } (для желтой осажденной)	1883	Томсен	[282]	
20 700					
20 840					
20 789					
20 700	$\text{Hg} + \text{O}$ (для желтой)	1883	Бертло	[283]	
22 000	—	1888	Нернст	[284]	
21 500	Растворение в HCl	1888	Томсен	[285]	
21 300	—	1896	Варе	[286]	
21 744 *	Красная	1929	»	[287]	
	»			[271, с. 186]	
21 300	Красная		1898	Бертло	[290]
21 000	Желтая				
21 710	—				
21 500	Красная и желтая				
21 600	Красная (из давления пара)	1913	То же	[293]	
21 498	Красная, из э. д. с. элемента $\text{H}_2(\text{Pt}) \text{NaOH}$ раствор $ \text{HgO} \text{Hg}$	1927	Ишикава	[275]	
21 720		Фрид	[274]		
21 600		Рендал и др.	[295]		
21 625		Шибата и др.	[276]		
21 580	Красная	1931	Шибата и др.	[277]	
22 415	Красная из э. д. с. элемента $\text{H}_2(\text{Pt}) \text{KOH}$ раствор $ \text{HgO} \text{Hg}$	1942	Томпсон	[296]	
21 680 ± 100	При 0° K, расчет	1953	Брюер	[297]	
21 680	Безразлично	1953	Лонг	[298]	
21 700 ± 100	Красная	1953	Шварц	[299]	
21 708 ± 82	При 18° C, красная	1953	Бауэр	[270]	
	Красная		и Джонсон		
Величины, рекомендованные в современных справочниках					
21 600	Красная } (для желтой осажденной)	1949	Брицке и Капустинский	[161]	
21 800					
21 680					
21 560					
21 700 ± 200	Красная	1958	Кубашевский и Эванс	[83]	
21 699 ± 24	Для обеих форм. Расчет по III закону из данных [270] по S_{298}° и ΔG_f°	1963	Сталл и др.	[44]	
21 710	Красная } (для желтой осажденной)	1969	Вагман и др.	[166]	
21 620					
21 400					
Гексаг.					

* Критическая средняя.

* Критическая средняя.

Это лишний раз доказывает идентичность обеих форм (см. с. 170). Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют в соответствии с данными [44, 83] $\Delta H_{298}^{\circ} = -21700$ кал/моль. Величины ΔH_{fT}° для HgO (кр) в широком интервале температур приведены в табл. 196 и рекомендуются для металлургических расчетов.

Энтропия образования. По реакции



величины ΔS_{298}° , полученные разными авторами, приведены в табл. 198. Из величин S_{298} , рекомендованных в настоящем справочнике, получаем $\Delta S_{298}^{\circ} = -25,9 \pm 0,5$ э. е. Среднее значение для данных табл. 198 составляет $\Delta S_{298}^{\circ} = -26,1 \pm 0,2$ э. е. Это значение и рекомендуется в настоящем справочнике.

Таблица 198

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ HgO (кр), э. е.

$-\Delta S_{298}^{\circ}$	Год	Автор	Литературный источник
26,1	1923	Льюис и Рендал	[273]
25,68	1927	Ишикава и Кимура	[275]
26,08	1931	Шибата и Мурата	[276]
25,94	1931	Шибата и др.	[277]
25,52	1931	Мак Доуэлл *	
26,4	1952	Харт	[280]
26,27 ± 0,16	1953	Бауэр и Джонстон	[270]

* Примечание на с. 175.

Изобарный потенциал образования (табл. 199). Из величин ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° , рекомендованных в этом справочнике, имеем для образования HgO (кр) $\Delta G_{298}^{\circ} = -13920 \pm 60$ кал/моль. Как видно, все данные, приведенные в табл. 199, находятся между собой в исключительно хорошем согласии, что позволяет приписать этой величине высокую точность. Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют $\Delta G_{f298}^{\circ} = -13980 \pm 15$ кал/моль.

Величины ΔG_{f298}° приведены в табл. 199, из которой видно, что в интервале 700—800° K HgO должно разлагаться.

Таблица 199

СТАНДАРТНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ HgO (гв),
кал/моль

$-\Delta G^\circ_f$	Форма	Год	Автор	Литературный источник
13 808	—	1912	Тэйлор и Хьюлет	[292]
13 843	Красная	1927	Ишикава и Кимура	[294]
13 813	Любая			
13 950	—	1930	Рендал и Лангфорд	[295]
13 850	—	1931	Шибата и Мурата	[276]
13 846	Красная	1931	Шибата и др.	[277]
13 861	—	1938	Гаррет и Хиршлер	[300]
13 976	—	1942	Томпсон	[296]
13 990	Красная	1952	Харт	[280]
13 965 ± 35	Красная			
13 979 ± 34	Желтая	1953	Бауэр и Джонстон	[270]
<i>Величины, рекомендованные в справочниках</i>				
13 959	Желтая	1952	Россини	[116]
13 990	Красная			
13 990	—	1953	Бруэр	[297]
13 983 ± 14	Обе формы	1963	Сталл	[44]
13 995	Красная			
13 964	Желтая	1969	Вагман	[166]
13 920	Гексаг.			

Термическая диссоциация HgO

Эколс [301] установил, что при красном калении HgO полностью возгоняется; пар состоит из ртути и кислорода. Разложение HgO начинается при 630° С.

Шоу [302] установил, что при 300° С давление диссоциации желтой HgO больше, чем у красной. Однако Тэйлор и Хьюлет [303] считают, что давление диссоциации желтой и красной HgO одинаково. Хьюлет и Тэйлор [304] нашли для давления диссоциации HgO следующие уравнения:

для общего давления P_{O_2} и P_{Hg}

$$\lg P (ат) = -5273,5T^{-1} + 1,75 \lg T - 0,001033T + 5,9461;$$

для давления P_{O_2}

$$\lg P (мм рт. ст.) = -27569T^{-1} - 57,58 \lg T + 203,94711;$$

для давления P_{Hg}

$$\lg P (мм рт. ст.) = -10529,8T^{-1} - 16,61 \lg T + 64,58240.$$

Данные различных авторов (в том числе Тейлора и Хьюлета) по давлению диссоциации HgO представлены в табл. 200. Поскольку эти данные получены в основном в старых работах и являются недостаточно надежными, составлять уравнение ΔG°_f для диссоциации HgO нецелесообразно.

Таблица 200

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ HgO, ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

t, °C	T, °K	$P_{общ}$ мм рт. ст.	P_{O_2} мм рт. ст.	Год	Автор	Литературный источник
0	273,2	$4 \cdot 10^{-7}$	—	1929	Сток и Циммерман	[305]
18	291,2	$1 \cdot 10^{-8,08}$	—	1899	Ротмунд	[306]
18	291,2	$4,56 \cdot 10^{-9}$	—	1910	Аллеманд	[307]
360	633,2	90	30	1913	Тейлор и Хьюлет	[303]
380	653,2	141	47			
400	673,2	231	77			
420	693,2	387	129			
440	713,2	642	214			
460	733,2	1017	339			
480	753,2	1581	527			
500	773,2	2395	798			
500	773,2	—	985	1899	Пелабон	[308]
520	793,2	—	1392			
580	853,2	—	3610			
610	883,2	—	5162			

§ 21. ОДНОХЛОРИСТАЯ РТУТЬ Hg₂Cl₂ (M = 472,0₉)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, давление насыщенного пара

Кристаллическая структура. Hg₂Cl₂ имеет тетрагональную структуру типа Hg₂Cl₂, пространственная группа 14/mmm-D_{4h}¹⁷; Z = 2. Эта структура представляет собой растянутые цепи Cl—Hg—Hg—Cl, параллельные оси c [309]. Параметры решетки: a = 4,47, c = 10,86 Å [310] или a = 4,478, c = 10,91 Å [311].

Плотность (табл. 201). Клеммом [319] для температурной зависимости плотности жидкого Hg₂Cl₂ получено уравнение

$$d_4^t = 5,90 - 0,004(t - 525).$$

Коэффициент термического расширения. Дилатометрически найдено [321] для коэффициента термического расширения твердого Hg₂Cl₂ в интервале 20—120° С $\gamma = 103 \cdot 10^{-6}$ и для жидкого в интервале 526—577° С $\gamma = 700 \cdot 10^{-6}$ [319].

Температура плавления (см. табл. 202). При температурах выше 400° С Hg₂Cl₂ желтеет и начинает диспропорционировать по реакции



К концу плавления, по данным [326], в расплаве содержится 6% металлической ртути. По данным [325], нагрев, например, при 520° С в течение 2,5 ч приводит к образованию в расплаве 7,9% HgCl₂ и 5,4% Hg.

Таблица 201

ПЛОТНОСТЬ Hg_2Cl_2

d , г/см ³	t , °C	Модификация, вид, состояние	Год	Автор	Литературный источник
6,9925	—	Сублимированная	1832	Карстен	[230]
7,140	—	Порошкообразная	1830	Булли	см. [312]
7,178	—	Искусственная	1845	Плейфер и др.	[313]
6,56	—		1858	Шиф	[314]
4,5÷5	—		1905	Мейер	[315]
7,152	15	Порошкообразная	1911	Тимофеев	[316]
7,148	25		1922	Хэйневорт	[317]
7,153	25		1925	Хэвихарст	[318]
7,16 *	—		1926	Клемм	[319]
7,152	25	Порошкообразная	1932	Гуревич и др.	[320]
7,10	16		1953	Свенсон	[311]
7,176 *	26				
5,88	526	Расплавленная (точность $\pm 3\%$)	1926	Клемм	[319]
5,82	545				
5,70	572				
5,70	577				
5,80	550	То же	1935	Феркерсон и Хейман	[312]
5,68	580				

* Определено рентгенографически.

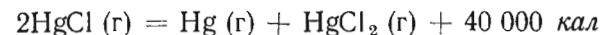
Таблица 202

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Hg_2Cl_2

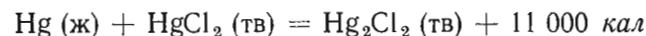
t , °C	T , °K	Давление	Год	Автор	Литературный источник
302	575,2	—	1876	Карнелли	[322]
302	575,2	—	1918	Руфф и Балау	[323]
525	802,2	В закрытой трубке под давлением	1926	Клемм и Билтц	[324]
543	816,2	—	1928	Руфф и Шнейдер	[325]
525	798	—	1934	Келли	[218]
543	816,16	—	1958	Кубашевский	[83]
277	550	418 мм рт. ст.	1952	Россини	[116]

Давление диссоциации. Из многочисленных данных по плотности пара [309] следует, что пар над твердым Hg_2Cl_2 состоит не из молекул Hg_2Cl_2 , а из смеси молекул $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$. Из измерений давления пара [327] следует, что даже при $t < 100^\circ\text{C}$ пар над Hg_2Cl_2 состоит только из атомов Hg и молекул HgCl_2 . То, что в паре не содержится ни одной молекулы Hg_2Cl_2 , следует из термоди-

намических соображений. Действительно, расчет теплоты реакции диспропорционирования Hg_2Cl_2 в газообразном состоянии



показывает, что эта реакция является сильно экзотермичной, тогда как реакции с твердым хлоридом и жидкой ртутью для образования каломели



значительно менее экзотермична. В связи с этим молекулы HgCl в паре должны быть чрезвычайно нестабильны [328]. В работах [329—331] также было найдено, что диссоциация Hg_2Cl_2 протекает по уравнению



Гакер и Мюнх (см. [332]) выполнили расчет парциального давления ртути над каломелью из степени поглощения резонансной линии $\text{Hg } \lambda = 2537 \text{ Å}$ в парах:

t , °C	120	130	140	150	160	170	180
$P_{\text{общ}}$, мм рт. ст.	0,011	0,022	0,045	0,083	0,015	0,025	0,45
P_{Hg} , мм рт. ст.	0,007	0,013	0,027	0,048	0,083	0,119	0,148

Смит и Мензис [331] на основании расчета парциального давления P_{Hg} предположили, что полная диссоциация Hg_2Cl_2 происходит при температурах $360 \leq t \leq 400^\circ\text{C}$.

Давление насыщенного пара (общее давление) над твердой Hg_2Cl_2 измеряли многие авторы (табл. 203): Нейман и Лихтенберг [332] — эффузионным методом; Штельцнер и др. [329] — методом потока; Смит и Калверт [330] — статическим методом, а Смит и Мензис [334] — динамическим методом в интервале $361,8\text{—}403,8^\circ\text{C}$. В табл. 203 приведены сглаженные и частично экстраполированные величины.

Смит и Калверт [330] на основании своих данных предложили уравнение для общего давления пара Hg_2Cl_2

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7792,10/T - 12,2309 \lg T + 49,2048.$$

С помощью этого уравнения Гроу (см. [336]) вычислил следующие значения точек кипения Hg_2Cl_2 при различных давлениях:

P , мм рт. ст.	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	0,1	1,0	10	100	760
T , °K	316,5	333,8	353,7	376,4	402,9	434,3	472,4	520,0	582,2	656,8

ДАВЛЕНИЕ ПАРА Hg_2Cl_2 , мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	P	Автор	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	P	Автор	Литературный источник
65,9	$1,841 \cdot 10^{-4}$	Нейман и Лихтенберг	[332]	328,28	180,2	Смит и Калверт	[330]
68,85	$2,421 \cdot 10^{-4}$			333	225	Юнг и Циглер	[333]
71,85	$3,197 \cdot 10^{-4}$			340,32	253,7	Смит и Калверт	[330]
75,8	$4,541 \cdot 10^{-4}$			341,56	261,4	Смит и Мензис	[334]
79,45	$6,161 \cdot 10^{-4}$			352	347	Смит и Калверт	[330]
82,85	$8,171 \cdot 10^{-4}$	Шгелльцнер	[329]	354,57	372,0	Майер	[335]
85,8	$10,35 \cdot 10^{-4}$			355,0	0,5 ат	Смит и Калверт	[330]
86,85	$11,30 \cdot 10^{-4}$			356,34	390,2	Смит и Калверт	[330]
89,95	$14,56 \cdot 10^{-4}$			360	434	Смит и Мензис	[334]
90	$4 \cdot 10^{-3}$			365	491	Смит и Мензис	[334]
92,95	$1,832 \cdot 10^{-3}$	Нейман и Лихтенберг	[332]	366,58	507,6	Смит и Калверт	[330]
96,0	$2,303 \cdot 10^{-3}$			367,72	522,5	Смит и Мензис	[334]
99,0	$2,915 \cdot 10^{-3}$			370	556	Смит и Мензис	[335]
100	$8,90 \cdot 10^{-3}$			371,1	0,75 ат	Майер	[335]
110	$1,1 \cdot 10^{-2}$			375,0	630	Смит и Мензис	[334]
120	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Шгелльцнер, Нидершультце и Видеман	[329]	375,10	618,4	Смит и Калверт	[330]
130	$2,27 \cdot 10^{-2}$			380	712	Смит и Мензис	[334]
140	$3,8 \cdot 10^{-2}$			383,2	760	Майер	[335]
150	0,070			383,95	764,7	Смит и Калверт	[330]
160	0,150			385,0	805	Смит и Мензис	[334]
170	0,270	Юнг и Циглер	[333]	389	860	Юнг и Циглер	[333]
180	0,450			390	906	Смит и Мензис	[334]
181	0,7			395	1017	Смит и Мензис	[334]
190	1			400	1135	Смит и Мензис	[334]
309,52	103,0	Смит и Калверт	[330]	445	> 2 ат	Смит и Мензис	[334]

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения.
Энтальпия, энтропия, функции Φ' и Φ''

Теплоемкость. Экспериментальные определения теплоемкости хлористой ртути, а также критические оценки ее выполнены рядом авторов: Эйкенем [337], Бронстедом [338], Магнусом [339], Митинг [214]. Поллитцером [104] и др.

Результаты измерений средней теплоемкости Hg_2Cl_2 приведены в табл. 204.

Т а б л и ц а 204

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Температура				c_p , кал/(г·град)	C_p , кал/(моль·град)	Год	Автор	Литературный источник
средняя		пределы						
°C	°K	от	до					
9,5	282,7	0	19	0,05019	11,847	1910	Бронстед	[338]
52,5	325,7	6,5	98,5	0,05205	12,286	1841	Рейнольд	[340]
57,5	330,7	15	100	0,05296	12,501± ±0,065	1912	Магнус	[341]

Истинная теплоемкость хлористой ртути при глубоких, низких и комнатных температурах была измерена Эйкенем [337] в интервале $(-168,2) \div (+17,5^\circ\text{C})$ в видоизмененном пустотном калориметре, основанном на принципе болометра с отдельным нагревателем и термометром сопротивления и Поллитцером [104] в калориметре Нернста. Критические оценки имеющихся данных и экстраполяция кривой теплоемкости к низким и высоким температурам были выполнены Митинг [214] (экстраполяция к 0°K по кубическому закону), в международных критических таблицах [271], а позднее Келли [111].

Приведенные в табл. 205 данные по теплоемкости, полученные различными способами, довольно хорошо согласуются: расхождения в значениях теплоемкостей составляют около 7% и лишь при 25°C достигают 11,5%.

Для оценки теплоемкости $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ в интервале $298-798^\circ\text{K}$ Келли предложил уравнение

$$C_p = 11,05 + 3,70 \cdot 10^{-3} T. \quad (\pm 5\%).$$

Результаты расчетов по этому уравнению для сравнения приведены в табл. 205. Наиболее надежные значения теплоемкости Hg_2Cl_2 , основанные главным образом на данных Поллитцера [104] и критических оценках Келли и Кинга, приведены в справочнике Сталла [44] (в табл. 211 настоящего справочника), где экстраполяция производи-

Таблица 205
ИСТИННАЯ МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $^{1/2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (кр), кал/(моль·град)

$T, ^\circ K$	C_p	Автор	Литературный источник	$T, ^\circ K$	C_p	Автор	Литературный источник
10	0,30	Митинг	[214]	220	11,38	Митинг	[214]
10	(0,48)	Келли	[107]	230	11,44		
20	2,30	Митинг	[214]	240	11,52		
22,95	3,12	Поллитцер	[104]	250	11,62		
25	3,51	Келли	[107]	250	11,94	—	[271]
25,7	3,47	Поллитцер	[104]	255,7	11,43	Эйкен	[337]
29,0	4,35			260	11,70	Митинг	[214]
30	4,48	Митинг	[214]	270	11,78		
34,5	5,07	Поллитцер	[104]	273,1	12,06	—	[271]
40	5,74	Митинг	[214]	280	11,86	Митинг	[214]
50	6,68			290	11,94	Митинг	[214]
50	6,82	Келли	[107]	298,1	12,84	—	[271]
50	7,81			298,16	12,15	Келли	[107]
60	7,44	Митинг	[214]	300	12,00	Митинг	[214]
70	8,10			300	11,05	Расчет по уравнению Келли	
73,6	8,44	Поллитцер	[104]	320	12,10	Митинг	[214]
76,1	8,35			340	12,14		
80	8,64	Митинг	[214]	350	11,98	Расчет по уравнению Келли	
83,2	8,79	Поллитцер	[104]	360	12,16	Митинг	[214]
83,9	8,86			380	12,18		
89,2	9,03	Митинг	[214]	400	12,20		
90	9,00			400	11,70		
100	9,30	—	[271]	420	12,22	Митинг	[214]
100	9,44	Келли	[107]		12,26		
105	9,46	Эйкен	[337]	440	12,02	Расчет по уравнению Келли	
110	9,60	Митинг	[214]	450	12,28	Митинг	[214]
120	9,81	Митинг	[214]	460	12,32		
130	10,04			480	12,34		
140	10,24			500	12,35		
150	10,42			500	12,38	Митинг	[214]
150	10,74	—	[271]	12,40			
150	10,67	Келли	[107]	520	12,67	Расчет по уравнению Келли	
160	10,58	Митинг	[214]	540	12,42	Митинг	[214]
170	10,76			550	12,46		
180	10,90			580	12,50	Митинг	[214]
190	11,02			600	13,00		
197,1	11,29	Поллитцер	[104]	650	13,34		
199,1	11,44			700	13,64		
200	11,06	Митинг	[214]	750	13,96	Расчет по уравнению Келли	
	11,46	—	[271]	798	14,27		
200	11,38	Келли	[107]				
205,7	10,70	Эйкен	[337]				
210	11,30	Митинг	[157]				

лась выше 320°K . На основании данных о теплоемкости газообразной HgCl принимают следующие значения стандартной теплоемкости:

для

$$\text{HgCl (г)} C_{p_{298}}^\circ = 8,703;$$

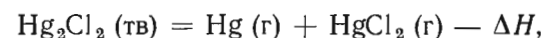
для

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (кр)} C_{p_{298}}^\circ = 24,371 \text{ кал/(град·моль)}.$$

Уравнение для теплоемкости газообразной HgCl предложено Келли [140]

$$C_p = 8,94 - 0,29 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Теплота сублимации. Для теплоты сублимации Hg_2Cl_2 различными авторами получены сильно расходящиеся величины (табл. 206). Это объясняется, очевидно, тем, что некоторые авторы за теплоту сублимации Hg_2Cl_2 принимали тепловой эффект реакции диссоциации этого соединения, который значительно превышает настоящую теплоту сублимации. Так, значительно завышенными являются старые калориметрические данные Мариньяка [342]. Майер [330], пользуясь данными Смита и др. [346], подсчитал теплоту сублимации Hg_2Cl_2 в интервале $355\text{—}383^\circ\text{C}$ по II закону, получив значение, лучше согласующееся с современными данными. Значение 17940 кал/моль получено Нейманом [345] путем измерения теплоты реакции



$$\Delta H_{298} = 41840 \pm 250 \text{ кал/моль},$$

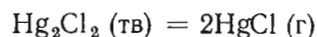
за вычетом энергии диссоциации. Последующие две величины (см. табл. 206) получены им с использованием литературных данных о теплотах образования реагентов.

Таблица 206

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ Hg_2Cl_2

ΔH_s		$t, ^\circ\text{C}$	Год	Автор	Литературный источник
молярная кал/моль	удельная кал/г				
61 840	131	16	1868	Мариньяк	[342]
59 950	127	18			
20 200	—	355—383	1925	Майер	[335]
81 500	—	—	1931	Шпонер	[344]
84 500	—	—			
17 940	—	25	1942	Нейман	[345]
18 200	—	25			
17 300	—	25			
14 600	30,9	382			
14 080	—	304	1949	Брицке	[161]
			1952	Капустинский	[116]

Намного большие величины получены Шпонером [344] для реакции испарения



комбинированием спектроскопических измерений для пара HgCl_2 с литературными данными о теплотах образования. Эти расчеты, очевидно, содержат ошибку. В настоящее время наиболее надежными считаются данные Неймана, однако, авторы настоящего справочника не считают возможным рекомендовать сколько-нибудь надежную величину для теплоты сублимации Hg_2Cl_2 .

Энтальпия. Приведенные в табл. 204 значения энтальпии Hg_2Cl_2 найдены графически как площади под кривой теплоемкости от абсолютного нуля. Данные Митинг [214], представляющие собой усредненные значения теплоемкостей хлористой ртути и охватывающие наиболее широкий диапазон температур, были использованы в работе [215] для расчета энтальпии.

Уравнение Келли [347] для энтальпии $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = 11,05T + 1,85 \cdot 10^{-3}T^2 - 690.$$

Таблица 207

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОЙ $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (кал/моль), ПО ДАННЫМ [214, 215, 271]

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$ [214, 215] [271]	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$ [214, 215] [271]
-263,2	10	0,9	-23,2	250	2180
-253,2	20	12,40	-13,2	260	2296
-243,2	30	47,8	-3,2	270	2394
-233,2	40	89,2	0	273,1	—
-223,2	50	161,6	6,8	280	2512
-213,2	60	232	16,8	290	2632
-203,2	70	310	25	298,1	—
-193,2	80	394	26,8	300	2752
-183,2	90	482	46,8	320	2992
-173,2	100	574	66,8	340	3234
-163,2	110	668	86,8	360	3478
-153,2	120	766	106,8	380	3720
-143,2	130	864	126,8	400	3964
-133,2	140	966	146,8	420	4208
-123,2	150	1070	166,8	440	4454
-113,2	160	1174	186,8	460	4700
-103,2	170	1282	206,8	480	4946
-93,2	180	1390	226,8	500	5192
-83,2	190	1500	246,8	520	5440
-73,2	200	1610	266,8	540	5680
-63,2	210	1722	286,8	560	5936
-53,2	220	1836	306,8	580	6186
-43,2	230	1950	326,8	600	6430
-33,2	240	2064	—	—	—

По этому уравнению:

$T, ^\circ\text{K}$	298	400	500	600
$H_T^\circ - H_0^\circ$, кал/моль	2790	4025	5300	6605

Изменение энтальпии в интервале 298—798° К Келли [140] описывает уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -3457 + 11,05T + 1,85 \cdot 10^{-3}T^2,$$

а для газообразной HgCl

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8,94T + 0,26 \cdot 10^5 T^{-1} - 2753, (0,1\%, 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Этому уравнению соответствуют величины, приведенные в табл. 208.

Таблица 208

ЭНТАЛЬПИЯ ГАЗООБРАЗНОЙ HgCl , ПО КЕЛЛИ [140], кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
400	890	700	3540	1000	6210	1600	11 565
500	1770	800	4430	1200	7995	1800	13 350
600	2655	900	5320	1400	9780	2000	15 140

Наиболее надежные значения энтальпии $H_T - H_{298}$ твердой Hg_2Cl_2 в интервале 0—1500° С, по данным [44], приведены в табл. 212.

Энтропия. В табл. 209 приведены значения энтропии $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (тв), вычисленные в работе [139] по формуле

$$S_T^\circ = \frac{(H_T^\circ - H_0^\circ) - (G_T^\circ - H_0^\circ)}{T},$$

причем значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ и $G_T^\circ - H_0^\circ$ заимствованы из таблиц Митинг [214]. В справочнике [271] значения энтропии найдены графическим интегрированием функции $C_p/T = f(T)$. Величины стандартных энтропий для различных агрегатных состояний хлористой ртути даны в табл. 210.

Из ионной энтропии в работе [348] рассчитано $S_{298}^\circ = 24,9$ э. е. Наиболее точными являются данные, приведенные в справочнике [44]. Изменение энтропии газообразной HgCl , рассчитанное Келли [140], приведено в табл. 211. Значения абсолютных энтропий твердой и газообразной хлористой ртути в широком интервале температур, по данным справочника Сталла [44], представлены в табл. 212 и 213.

Функции Φ' и Φ'' . Значения функции Φ' для $\text{HgCl} (\text{г})$, рассчитанные Виландом [349], равны: 64,67 при 1000° К и 68,16 э. е. при 1500° К. Значения функции Φ'' для твердой и газообразной хлористой ртути, по данным справочника [44], представлены в табл. 212 и 213.

Таблица 209

ЭНТРОПИЯ $1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (тв), э. е.

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	S_T° по данным		$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	S_T° по данным	
		[214]	[271]			[214]	[271]
-263,2	10	0,126	—	-23,2	250	20,4	20,68
-253,2	20	0,846	—	-13,2	260	20,80	—
-243,2	30	2,254	—	-3,2	270	21,8	—
-233,2	40	3,72	—	0	273,1	—	21,72
-223,2	50	5,12	5,08	6,8	280	21,7	—
-213,2	60	6,58	—	16,8	290	22,06	—
-203,2	70	7,60	—	25	298,1	—	22,80
-193,2	80	9,00	—	26,8	300	22,46	—
-183,2	90	9,76	—	46,8	320	23,22	—
-173,2	100	10,72	10,74	66,8	340	23,94	—
-163,2	110	11,62	—	86,8	360	24,68	—
-153,2	120	12,50	—	106,8	380	25,30	—
-143,2	130	13,04	—	126,8	400	25,94	—
-133,2	140	14,12	—	146,8	420	26,54	—
-123,2	150	14,72	14,90	166,8	440	27,10	—
-113,2	160	15,40	—	186,8	460	27,66	—
-103,2	170	16,04	—	206,8	480	28,20	—
-93,2	180	16,68	—	226,8	500	28,68	—
-83,2	190	17,28	—	246,8	520	29,20	—
-73,2	200	17,84	18,08	266,8	540	29,60	—
-63,2	210	18,40	—	286,8	560	30,08	—
-53,2	220	18,90	—	306,8	580	30,52	—
-43,2	230	19,42	—	326,8	600	30,94	—
-33,2	240	19,90	—				

Таблица 210

ЭНТРОПИЯ РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ ХЛОРИСТОЙ РТУТИ, э. е.

S_{298}°		Литературный источник
$1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (тв)	HgCl (г)	
23,5±0,5	62,2±0,5	[107]
23,4	62,2	[116]
23,008	62,105	[44]

Таблица 211

ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОЙ HgCl , ПО КЕЛЛИ [140], э. е.

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
400	2,57	700	7,51	1000	10,68	1600	14,88
500	4,53	800	8,70	1200	12,31	1800	15,93
600	6,14	900	9,74	1400	13,69	2000	16,87

Таблица 212

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ ХЛОРИСТОЙ РТУТИ Hg_2Cl_2 , ПО ДАННЫМ СТАЛЛА И ДР. [44]
(РАЗЛОЖЕНИЕ В ИНТЕРВАЛЕ 700–800° К; ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ВЫШЕ 320° К)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$\Delta H^\circ f$	$\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
	(кал/(моль·град))			кал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	—5 611	—62 269	—62 269	Неопределенность
100	18,940	22,033	66,485	—4 445	—62 621	—58,526	127,903
200	22,820	36,586	48,202	—2 323	—62 454	—54 480	59,530
298	24,371	46,017	46,017	0	—63 319	—50 315	36,880
400	25,340	53,318	46,986	2 533	—62 977	—45 922	25,090
500	26,130	59,060	48,845	5 107	—62 559	—41 705	18,228
600	26,800	63,884	50,960	7 755	—62 079	—37 580	13,688
700	27,380	68,060	53,111	10 464	—89 599	—30 395	9,489
800	27,920	71,752	55,215	13 230	—88 714	—21 998	6,009
900	28,400	75,069	57,240	16 046	—87 781	—13 714	3,330
1000	28,840	78,084	59,176	18 909	—86 805	—5 536	1,210
1100	29,240	80,852	61,022	21 813	—85 791	2 543	—0,505
1200	29,600	83,412	62,783	24 755	—84 743	10 526	—1,917
1300	29,916	85,794	64,462	27 732	—83 663	18 422	—3,097
1400	30,189	88,021	66,066	30 737	—82 555	26 232	—4,095
1500	30,420	90,112	67,600	33 768	—81 423	33 966	—4,949

Таблица 213

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИСТОЙ РТУТИ HgCl В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА, ПО СТАЛЛУ И ДР. [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$\Delta H^\circ f_T$	$\Delta G^\circ f_T$	$\lg K_p$
	(кал/моль·град)			кал/моль			
0	0,000	0,000		—2 353	19 727	19 727	Неопределенность
100	7,523	53,156	69,599	—1 644	19 677	17 511	—38,267
200	8,393	58,686	62,893	—841	19 503	15 411	—16,839
300	8,709	62,156	62,105	16	18 750	13 595	—9,965
400	8,849	64,685	62,448	895	18 549	11 866	—6,483
500	8,928	66,669	63,101	1 784	18 360	10 217	—4,466
1000	9,109	72,923	66,623	6 300	3 854	10 605	—2,318
1500	9,222	76,638	69,382	10 884	3 699	14 017	—2,042
2000	9,325	79,305	71,545	15 521	3 574	17 476	—1,910
2500	9,425	81,396	73,314	20 208	3 479	20 962	—1,832
3000	9,524	83,124	74,809	24 946	3 406	24,465	—1,782
4000	9,720	85,891	77,249	34,568	3 302	31 505	—1,721
5000	9,916	88,081	79,204	44 386	3 283	38 559	—1,685
6000	10,111	89,906	80,840	54 400	3 384	45 603	—1,661

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования Hg_2Cl_2

Теплота образования (табл. 214). Как видно из таблицы, имеются весьма незначительные расхождения в опубликованных величинах ΔH_{298} . Ориентируясь на последнюю работу Гупта и др. [366] и справочник Сталла [44], авторы настоящего справочника рекомендуют для металлургических расчетов величину $\Delta H_{298}^\circ = -63450 \pm 150$ кал/моль.

Фихте [358] на основании тщательных измерений Герке [356] методом э. д. с. с использованием данных по теплоемкости составил для теплоты образования Hg_2Cl_2 из элементов уравнение

$$\Delta H_f^\circ = -63640 + 0,60T + 3,42 \cdot 10^{-3}T^2,$$

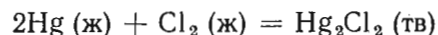
$$\Delta H_{298}^\circ = -63160 \text{ кал/моль.}$$

С использованием рекомендованной здесь величины ΔH_{298}° это уравнение можно переписать в виде

$$\Delta H_f^\circ = -63930 + 0,60T + 3,42 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Величины теплот образования Hg_2Cl_2 в широком интервале температур, по данным справочника Сталла [44], приведены в табл. 212 и 213.

Энтропия образования. По уравнению



из величин S_{298}° , рекомендованных в настоящем справочнике, $\Delta S_{298}^\circ = -43,64$ э. е.; из э. д. с. гальванического элемента $\Delta S_{298}^\circ = -41,4$ [369]; $-43,60$ [356]; $-42,58$ [362]; $-43,71$ э. е. [364].

Изобарный потенциал образования (табл. 215). Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют пользоваться величинами:

$$\text{для } \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (т)} \Delta G_{298}^\circ = -50330 \pm 20 \text{ кал/моль,}$$

$$\text{для } \text{HgCl} \text{ (газ)} \Delta G_{298}^\circ = 13600 \text{ кал/моль.}$$

Величины ΔG_f° для газообразной HgCl в широком интервале температур рассчитаны в справочнике Сталла [44] (см. табл. 213). Для твердой Hg_2Cl_2 Фихте [358] составил уравнение

$$\Delta G_f^\circ = -63640 - 1,30T \lg T - 3,42 \cdot 10^{-3}T^2 + 49,22T,$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -50290,$$

что практически совпадает с рекомендованной в настоящем справочнике. Уравнение Вилла [374], пригодное для интервала 298—575° К:

$$\Delta G_f^\circ = -64600 - 13,8T \lg T + 83,2T (\pm 2000 \text{ кал/моль}),$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -50000 \text{ кал/моль,}$$

дает несколько заниженное значение.

Таблица 214

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Hg_2Cl_2 (кр), кал/моль

$-\Delta H_{298}^\circ$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
62 540 62 600 62 630 62 650 65 210 63 640 63 584 63 330 61 577	Калориметрический Э. д. с. при 20—35° С Калориметрический Э. д. с. Критически средняя из измерений [352, 353, 356—358] методом э. д. с.	1883 1888 1895 1896 1905 1914 1914 1922 1929	Томсен Нернст Варе Томсен Вольф Браун, Кореф Герке —	[350] [233] [351] [352] [353] [354] [355] [356] [271]
61 774 62 600		1930/31 1932	Шибата и др. Ишикава и др.	[359] [361]
63 320		1936	Ян-Хельд	[362]
62 820 12 000		1937 1949	Рот и Бертрам Шпонер	[363] см. [161]
63 370 64 140 63 590		1958 1959 1963	Гржибовский Андерсон Гупта и др.	[364] [365] [366]
63 150	—	1936	Быховский и Росси-ни	[367]
—10 000 —33 300 63 200 63 320 —19 000 63 160 63 000± ± 600 —18 750± ± 2300 63 319± ± 50 63 390 —20 100	Для HgCl (г) » Hg_2Cl_2 (г) Для HgCl (г) Для HgCl (г) Для HgCl (г) Для HgCl (г)	1949 1950 1952 1953 1958 1965 1969	Брицке Бревер и др. Россини Фихте Кубашевский и Эванс Сталл и др. Вагман и др.	[161] [368] [116] [358] [83] [44] [166]

Величины, рекомендованные в справочниках

Таблица 215

СТАНДАРТНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Hg_2Cl_2 (кр),
кал/моль

$-\Delta G^\circ_f$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
52 100	При 18° С по э. д. с.	1906	Томсон	[370]
50 260	—	1917	Льюис и Гибсон	[369]
50 274	—	1932	Ишикава	[361]
50 486	—	1936	Ян-Хельд	[362]
50 309	По э. д. с. водородно-каломельного электрода	1951	Хиллс и Ивс	[371]
50 310	Э. д. с.	1954	Зак	[372]
50 333	—	1958	Гржибовский	[364]
50 332	По э. д. с. водородно-каломельного электрода	1963	Гупта и др.	[366]
Величины, рекомендованные в справочниках				
50 310	—	1952	Латимер	[373]
50 350	—	1952	Россини	[116]
—14 000	Для HgCl (г)	1965	Сталл и др.	[44]
50 315	—			
—13 595	Для HgCl (г)			
50 377	—	1969	Вагман	[166]
—15 000	Для HgCl (г)			

Величины ΔG°_f и $\lg K_p$ реакции образования Hg_2Cl_2 (тв) в широком интервале температур, по данным справочника [44], приведены в табл. 212.

§ 22. ХЛОРНАЯ РТУТЬ HgCl_2 ($M = 271,5_0$)

Полиморфизм, кристаллическая структура, плотность, температура плавления

П о л и м о р ф и з м. При нормальном давлении хлорная ртуть не обнаруживает явления полиморфизма (см. [309]). Однако Кубичотти и др. [375] обнаружили небольшое нарушение непрерывности на кривой температурной зависимости энтальпии HgCl_2 вблизи 428° К. Ввиду отсутствия различий в кристаллической структуре авторы считают, что этот переход является более тонким, чем переход первого рода, и может быть λ -превращением. Теплота этого перехода 77 кал/моль.

К р и с т а л л и ч е с к а я с т р у к т у р а. HgCl_2 имеет ромбическую структуру собственного типа (или типа С-25), атомы хлора образуют плотную гексагональную упаковку, в октаэдрических пустотах которой расположены атомы ртути. Пространственная группа $Pmnb-D_{2h}^{16}$, $Z = 4$, параметры решетки при 26° С: $a = 5,96$;

$b = 12,76$; $c = 4,32$ Å [376] — из рентгенограмм порошка; методом вращающегося кристалла получено: $a = 5,963 \pm 0,005$; $b = 12,735 \pm 0,005$; $c = 4,325 \pm 0,005$ кХ, отношение $a : b : c = 0,4682 : 1 : 0,3395$. Структура HgCl_2 является молекулярной с почти точно прямолинейным расположением молекул.

П л о т н о с т ь. Из данных по плотности HgCl_2 (табл. 216) наиболее точные значения 5,49—5,50 г/см³ получены в работах [376, 387]. Измерения Бокриса и др. [388] до 240° С позволили вывести следующее уравнение для плотности твердой HgCl_2 :

$$d = 5,460 - 0,8137 \cdot 10^{-3} t.$$

Таблица 216

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОЙ HgCl_2 ПРИ ОБЫЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

d , г/см ³	t , °С	Состояние	Метод	Год	Автор	Литературный источник
5,420	—	—	—	1830	Булли	[377]
5,4032	—	Сублимированная	—	1832	Карстен	[378]
5,320	—	—	—	1858	Чифф	[377]
5,424	—	—	—	1859	Шредер	[379]
5,41	—	—	—	1896	Хардин	[380]
5,43	15	—	—	1896	Орлов	[381]
5,441	20	—	Пикнометрический	1910	Ван Нест	[382]
5,40	15	—	То же	1918	Руфф и Балау	[384]
5,43	15	—	» »	1919	Турно	[385]
5,440	25	—	» »	1925	Бильц и Мо	[368]
5,49—5,50	18,2	Сублимированная	—	1932	Гуревич и др.	[387]
5,49	26	—	Рентгенографический	1953	Свенсон и др.	[376]

Величины плотности жидкой HgCl_2 при различных температурах приведены в табл. 217. Уравнения для своих данных дали Фут и Мартин [390], проводившие измерения в интервале 558,8—647,5° К:

$$d = 6,105 - 3,13 \cdot 10^{-3} T;$$

Янц и Мак Интайр [392] — в интервале 277—304° С:

$$d = 5,1577 - 2,8624 \cdot 10^{-3} t;$$

Придо [391] — в интервале 280—335° С:

$$d = 4,400 - 0,002218 (t - 280);$$

Джонсон и др. [393] — в интервале 553 — 630° К:

$$d = 5,627 - 2,218 \cdot 10^{-3} T.$$

Таблица 217

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОЙ HgCl_2 , г/см³

T, °K	d	Литературный источник	T, °K	d	Литературный источник	T, °K	d	Литературный источник
554,2	4,398	[382]	575,1	4,293	*	601,8	4,221	[390]
554,5	4,353	*	575,5	4,305	[390]	602,0	4,222	
558,8	4,355	[390]	577,6	4,296		606,3	4,206	
559,9	4,354		582,7	4,282		609,2	4,276	[391]
562,7	4,329	*	584,2	4,332	[391]	612,2	4,190	[390]
563,3	4,327	[391]	587,1	4,268	[390]	622,5	4,156	
563,9	4,373		591,2	4,316	[391]	630,2	4,238	[391]
569,0	4,324	[390]	592,7	4,254	[390]	631,7	4,128	[390]
569,0	4,311	*	596,3	4,239		639,9	4,101	
569,8	4,309	[391]	596,8	4,238		647,2	4,076	
573,8	4,348		601,2	4,239	[391]	647,5	4,074	

* Mc J n t y r e J. D. E. Diss. Reusselaer Politechn. Inst., N. Y., 1961, p. 105.

Температура плавления. Сводка значений температуры плавления HgCl_2 при нормальном давлении приведена в табл. 218. На основании данных новейших работ [407,393] температуру плавления HgCl_2 следует считать равной 280° С.

Критические постоянные. Критическое давление и температура для HgCl_2 , согласно данным Джонсона и др. [408], равны $P_k = 113,7 \pm 1,6 \text{ ат}$, $T_k = 972 \pm 2^\circ \text{ К}$.

Таблица 218

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ HgCl_2

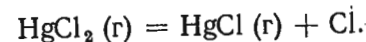
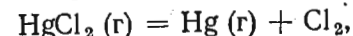
t, °C	T, °K	Год	Автор	Литературный источник
273	546,2 *	1868	Де Мариньяк	[394]
277	550,2 *	1878	Йонкер и др.	[395]
287	560,2 *	1880	Карнелли и др.	[396]
277,4	550,6 *	1903	Падоа и др.	[397]
282—283	556,2 *	1909	Кемпф	[398]
265	538,2 *	1910	Ван Нест	[399]
277	550,2 **	1911	Джонстон	[400]
277	550,2 *	1909	Йонкер	[401]
275—276	548,2 *	1914	Сандонини	[402]
280	553,2 *	1926	Бергман	[403]
279,5	552,7	1960	Топол и др.	[404]
280,7	553,9 ± 0,5	1966	Йонкер и др.	[393]
280,5	553,7 ± 0,5	1966	Кубиччиотти	[405]
Справочные данные				
277	550	1936—1958	Келли, Сталл, Россини и др.	[149, 406] [116, 93]

* Данные прямых измерений.

** На основании данных о давлении пара.

Давление насыщенного пара, температура кипения

Летучесть и состав пара. Фарадей и др. [409] установили, что HgCl_2 заметно улетучивается при обычной температуре. Виньо [410] нашел, что при нагревании HgCl_2 в течение 60 ч при 80° С потеря в весе составляет 4%. На основании измерений Брауна и Кноке [411] Фишер [412] сделал вывод, что пары HgCl_2 при невысоких температурах состоят из мономерных молекул. По данным [413], выше 200° С имеется незначительная димеризация. При высоких температурах идет процесс разложения [309]:



Этот процесс установлен спектроскопически Виландом [414].

Давление насыщенного пара. Сводка величин давления пара твердой и жидкой HgCl_2 при температуре от 0° С до критической точки приведена в табл. 219. Как видно из таблицы, данные большинства авторов находятся в хорошем согласии, несмотря на различные методы исследования. Так, Придо [418] (286—309° С) и Джонсон и др. [393] (300—695° С) использовали метод точек кипения, Нива [424] (45—70° С) — эффузионный метод, Джонсон [408] (152—302° С) — метод спирального манометра, Штельцнер и др. [329] (100—180° С) и Руфф и Тредвелл [413] (11—59° С) — метод потока. Значительные расхождения данных Штока и Циммермана [423] с результатами перечисленных авторов связаны, по-видимому, с систематической ошибкой в работе [423].

Наиболее надежные данные о давлении пара HgCl_2 в интервале от комнатной температуры до 700° К были получены Кубиччиотти с сотрудниками [405] (приведены ниже в табл. 228); давление пара в этой работе вычисляли по III закону

$$R \ln P(\text{ат}) = \Delta \Phi_T^* - \frac{\Delta H_{298}^*}{T}$$

с использованием собственных калориметрических данных по энтальпии HgCl_2 в интервале температур от комнатной до близкой к критической в комбинации с данными указанных выше авторов по теплоте испарения HgCl_2 .

Уравнения для своих данных дали:

Руфф и Тредвелл [413]

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -4358/T + 10,693, (11—59^\circ \text{ С});$$

Шибата и Нива [424]

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -4343/T + 10,600, (45—70^\circ \text{ С});$$

Шмидт и Вальтер [425]

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -4228/T + 10,0, (100—180^\circ \text{ С});$$

Таблица 219
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО HgCl_2 ,
мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	P	Год	Автор	Литературный источник
0	273,2	$11 \cdot 10^{-7}$	1959	Филлипс	[407]
11	284,2	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1954	Руф и Тредвелл	[413]
23	296,2	$7,5 \cdot 10^{-6}$			
30	303,2	$2,0 \cdot 10^{-4}$			
35	308,2	$1,4 \cdot 10^{-4}$			
40	313,2	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1954	Руф и Тредвелл	[413]
50	323,2	$1,70 \cdot 10^{-3}$			
59	332,2	$3,60 \cdot 10^{-3}$			
60	333,2	$3 \cdot 10^{-3}$			
90	263,2	0,05	1911	Джонсон	[408]
100	373,2	0,1	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
120	393,2	0,38	1911	Джонсон	[408]
136,2	409,4	1,0	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
140	413,2	1,35	1949	Сталл	[406]
150	423,2	2,37	1911	Джонсон	[408]
152	425,2	3	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
166	439,2	4,0	1911	Джонсон	[408]
166,0	439,2	5,0	1928	Фишер	[415]
180	453,2	9,80	1949	Сталл	[406]
180,0	453,2	10,0	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
195	468,2	20	1949	Сталл	[406]
195,8	469	20	1911	Джонсон	[408]
200	473,2	82	1949	Сталл	[406]
200	473,2	20	1911	Джонсон	[408]
200	473,2	20,7	1886	Рихтер	[416]
212,5	485,7	40	1916	Эванс	[417]
216	489,2	48,2	1949	Сталл	[406]
222,2	495,4	60	1928	Фишер	[415]
231	504,2	82	1949	Сталл	[406]
237,0	510,2	100	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
256	529,2	198	1949	Сталл	[406]
256,5	529,7	200	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
260	533,2	235,5	1949	Сталл	[406]
262	535,2	237	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
270	543,2	370,7	1916	Эванс	[417]
275	548,2	375	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
275,5 (тв)	548,7	400	1949	Сталл	[406]
277	550,2	418	1911	Джонсон	[408]
278	551,2	421			
$t_{\text{пл}}$	—	420			
			1886	Рихтер	[416]

Продолжение табл. 219

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	P	Год	Автор	Литературный источник
280	553,2	447	1905	Штельцнер и Нидер-шульте	[329]
283	556,2	481	1911	Джонсон	[408]
286,1	559,2	505	1910	Придо	[418]
287,9	561,1	530			
289,0	562,2	548			
294,5	567,7	612			
300,0	573,2	690			
300	573,0	0,96 ат	1966	Джонсон	[393]
301	574,2	760	1909	Йонкер	[401]
302,5	575,7	741	1910	Придо	[418]
302	575,2	754	1911	Джонсон	[408]
302	575,2	760	1926	Бергман	[419]
302,5	575,7	760	1911	Джонсон	[408]
304	579,2	760	1949	Сталл	[406]
304,3	577,8	759	1910	Придо	[418]
305,0	578,2	770			
309,0	582,2	844			
307	580,2	760			
307,5	580,7	810	1892	Трейер и Майер	[420]
308	581,2	821			
320,4	593,6	1,49 ат	1910	Придо	[418]
335	608	1160	1966	Джонсон	[393]
341,3	614,5	2,19*	1932	Браун и Энгельбрехт	[421]
367,9	641,1	3,41	1966	Джонсон	[393]
378,6	651,8	4,13			
390,2	663,4	4,82			
413,4	686,6	6,96			
427	700	8,21			
445,1	718,3	10,45			
452	725	11,36			
462,1	735,3	12,88			
477	750	15,36			
481,4	754,6	16,24			
502	775	20,4			
525,3	798,5	26,3			
527	800	26,6			
552	825	34,1			
577	850	43,1			
584,3	857,5	45,5			
587	860	47,1			
597	870	51,5			
605,2	878,4	56			
607	880	56,1			
617	890	61,0			
627	900	66,2			
637	910	71,7			
647	920	77,6			
650,9	924,1	83,0			

Продолжение табл. 219

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	P	Год	Автор	Литературный источник
657	930	83,6	1966	Джонсон	[393]
667	940	90,3			
677	950	97,2			
682,3	955,5	99,3			
687	960	104,5			
694,5	967,7	111,6			
697	970	112,2			
699	972 **	113,7			
<div>* Для $t \geq 341,3^\circ\text{C}$ приведены P, ат.</div> <div>** Критическая точка.</div>					

Джонсон и др. [393] для жидкой HgCl_2

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -2854,8/T + 4,9929, (660-968^\circ\text{K})$$

со средним отклонением экспериментальных точек 0,9%; при $T < 660^\circ\text{K}$ экспериментальные точки лежат ниже значений, даваемых формулой;

Придо [418]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -4340/T + 24,28 - 5,03 \lg T, (286-309^\circ\text{C}).$$

Обобщенное уравнение в интервале 298—550° K рекомендовано Кубашевским и Эвансом [93].

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -4580/T - 2,0 \lg T + 16,39.$$

Температура кипения. Значения температуры кипения HgCl_2 при нормальном давлении, полученные разными авторами, приведены в табл. 220. Эти данные находятся в хорошем согласии друг с другом. В соответствии с последними работами [393, 405] принимается температура кипения HgCl_2 , равная $575 \pm 0,5^\circ\text{K}$.

Ниже приведены сглаженные значения температур кипения HgCl_2 при различных давлениях, принятые в справочнике [336]:

P , мм рт. ст.	0,0001	0,001	0,01	0,1	1	10	100
T , °K	296,0	317,7	324,9	373	408	452	508

им отвечает уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -4541/T + 13,28 - 0,65 \lg T - 1,13 \cdot 10^{-3} T.$$

Критическая температура для HgCl_2 составляет $972 \pm 2^\circ\text{K}$ [430].

Таблица 220

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ HgCl_2

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	Год	Автор	Литературный источник
303	576	1878	Карнелли	[396]
302,5	575,7	1911	Джонсон	[408]
301	574	1924	Самюэль и Лоренц	[426]
302	575	1926	Бергман	[427]
304,3	577,5	1935	Келли	[428]
304	577	1961	Ауэр	(см. [429])
302	575,0	1966	Джонсон и др.	[393]
—	$575 \pm 0,5$	1966	Кубиччиотти	[405]

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения, энтальпия, энтропия

Теплоемкость. Непосредственные измерения истинной теплоемкости хлорной ртути до настоящего времени не производились. Имеются лишь отдельные определения средней теплоемкости в старых работах (табл. 221). В результате критической оценки этих данных и экстраполяции кривой теплоемкости для низких температур к 0°K по закону T^3 Митинг [214] рассчитала величины истинной молярной теплоемкости HgCl_2 в интервале 20—300° C (табл. 222).

Для стандартной теплоемкости HgCl_2 Россини [116] рекомендует более высокое, чем Митинг, значение $C_p^{298} = 18,3 \text{ кал/(моль} \times \text{град)}$. Рэнсом [404] из данных по энтальпии нашел истинные теплоемкости HgCl_2 в точке плавления 553°K :

для твердой HgCl_2 $C_p = 19,2 \pm 0,6$;

для жидкой HgCl_2 $C_p = 27,2 \pm 1,1 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$.

Таблица 221
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ HgCl_2 [139]

Температура				C_p кал/(г·град)	C_p кал/(моль·град)	Год	Автор	Литературный источник
средняя	средняя	пределы, °C						
°C	°K	от	до					
—135,7	137,5	—191,0	—80,5	0,0532	14,43	1914	Эвальд	[431]
—38,7	234,5	—77,5	0	0,0622	16,88		1912	Бренстед
(9,5)	(282,7)	0	19	0,05019	11,83	1914	Эвальд	[431]
27,5	300,7	0	55,0	0,0650 ₅	17,64	1865	Копп	[433]
28,3	301,5	11,4	45,2	0,0640	18,71	1841	Реньо	[434]
(55)	(328,2)	12	98	0,06889		1909	Дорошевский	[435]
60	333,2	20	100	0,06565				
137,5	410,7	25	250	0,06425		1882	Карнелли	[436]

Таблица 222

ТЕПЛОЕМКОСТЬ HgCl_2 , ПО ДАННЫМ [214], $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
20	2,10	100	12,87	180	15,78	260	17,19
40	6,63	120	13,89	200	16,11	280	17,48
60	9,72	140	14,55	220	16,62	300	17,70
80	11,61	160	15,24	240	16,95	—	—

Уравнение теплоемкости твердой HgCl_2 составили Крестовников, Вендрих и Фейгина [215]:

$$C_p = 15,3 + 10,3 \cdot 10^{-3} T, (273 - 553^\circ \text{K}).$$

По этому уравнению:

$T, ^\circ\text{K}$	273	298	300	350	400	450	500	550
$C_p, \text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$	18,10	18,35	18,38	18,90	19,40	19,94	20,45	21,02

Практически такое же уравнение рекомендовано Келли [140]:

$$C_p = 15,28 + 10,40 \cdot 10^{-3} T, (298 - T_{\text{пл}}).$$

Истинные теплоемкости твердой, жидкой и газообразной HgCl_2 в широком интервале температур, по данным справочника Сталла [44], будут приведены в табл. 229 и 230. По этим данным, $C_{p298} = 17,644 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$. Уравнение для теплоемкости газообразной HgCl_2 составлено Келли [140]:

$$C_p = 14,66 + 0,24 \cdot 10^{-3} T - 0,75 \cdot 10^{-5} T^2, (298 - 1000^\circ \text{K}).$$

Теплота плавления (табл. 223). Для металлургических расчетов рекомендуется $\Delta H_m = 4500 \pm 100 \text{ кал}/\text{моль}$ на основании работ 1960—1966 гг.

Таблица 223

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ HgCl_2

$\Delta H_m, \text{кал}/\text{моль}$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
4589	—	1907	Бекман	[437]
4140	Из диаграммы состояния Давления пара	1936	Келли	[149]
4150		1949	Брицке и Капустинский	[161]
4150		1952	Россини	[116]
4150	—	1958	Кубашевский и Эванс	[93]
4200 ± 500	—	1958	Кубашевский и Эванс	[93]
4640 ± 50	Калориметрический	1960	Тополь и Рэнсом	[404]
4490 ± 100		1966	Кубичиотти и др.	[405]
4650 ± 100		1967	Кубашевский	[465]

Теплота сублимации (табл. 224). Как видно из табл. 224, результаты различных работ находятся в исключительно хорошем согласии. Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют величину $\Delta H_{298}^\circ = 20000 \text{ кал}/\text{моль}$.

Таблица 224

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ HgCl_2 , $\text{кал}/\text{моль}$

ΔH_s°	$T, ^\circ\text{K}$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
18 770	—	Вычислено	1927	Рендалл и Лангфорд	[438]
19 220	—	—	1931	Браун, Кноке	[411]
19 900±200	330,6	Давление пара	1934/1938	Шибата и Нива	[424]
20 200±1000	0		1954	Руф и Тредвелл	[413]
20 000	—		1966	Кубичиотти и др.	[405]
19 850±200	298				
Величины, рекомендованные в справочниках					
19 924	298,1	—	1935	Келли	[165]
18 700	550	—	1949	Брицке и Капустинский	[161]
18 500	550	—	1952	Россини	[116]
18 600±500	550	—	1958	Кубашевский и Эванс	[93]
19 900±500	298,16				

Уравнение для теплоты возгонки приведено Келли [165]:

$$\Delta H_s = 20 770 - 1,3 \cdot 10^{-3} T - 5,15 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Теплота испарения (табл. 225). Величины, рекомендуемые в справочниках, как видно из табл. 225, практически совпадают, поэтому для теплоты испарения HgCl_2 в точке плавления можно принять $\Delta H_v = 14 100 \text{ кал}/\text{моль}$.

Уравнение Келли [165] для теплоты испарения HgCl_2

$$\Delta H_v = 19 850 - 0,01 T$$

в интервале между точкой плавления и точкой кипения. Майер [440] подсчитал теплоту испарения HgCl_2 при различных температурах по формуле Клапейрона—Клаузиуса на основании данных [408, 442, 443]; полученные им величины (табл. 226) завышены по сравнению с принятыми в настоящее время.

Энтальпия. Величины $H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p dT$, основанные

на опытной кривой теплоемкости твердой HgCl_2 (табл. 212), были вычислены Митинг [214] (табл. 227). Выше комнатной температуры измерения энтальпии твердой и жидкой HgCl_2 в калориметре сме-

Таблица 225

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ HgCl_2 , кал/моль

ΔH_v	T, °K	Год	Автор	Литератур- ный источник
13 910 *	—	1910	Придо	[439]
14 630 *	—	1911	Джонсон	[400]
13 930 *		1925	Майер	[440]
18 500 *	572	1933	Фишер	[441]
16 869 *	298,1	1935	Келли	[165]
14 080 *	577			
Величины, рекомендованные в справочниках				
14 600		1949	Брицке и Капустинский	[161]
14 080		1952	Россини	[116]
14 100±400	550	1967	Кубашевский и др.	[465]
16 800±298	298			

* Вычислено из данных по давлению пара.

* Вычислено из данных по давлению пара.

Таблица 226

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ HgCl_2 , ПО МАЙЕРУ [440]

t, °C	T, °K	P мм рт. ст.	ΔH_v кал/моль	t, °C	T, °K	P мм рт. ст.	ΔH_v кал/моль
228,9	502,1	76	18 600	291,1	564,3	570	15 430
254,0	527,2	190	18 600	304,1	577,3	760	13 930
275,8	549,0	380	17 200				

Таблица 227

ЭНТАЛЬПИЯ HgCl_2 , кал/моль, ПО ДАННЫМ МИТИНГ [214]

T, °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$	T, °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$	T, °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$	T, °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$
20	13,53	100	726	180	1898	260	3213
40	100,5	120	993	200	2208	280	3561
60	267,0	140	1278	220	2535	300	3912
80	480	160	1578	240	2871	—	—

шения были выполнены Кубиччиотти с сотрудниками [405]. Эти данные приведены в табл. 228 и могут считаться в настоящее время самыми надежными. Им соответствуют уравнения:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 11,73T + 818 \cdot 10^{-5}T^2 - 4224$$

в интервале 298—428° K;

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -5,33T + 25,2 \cdot 10^{-3}T^2 + 36$$

от 428 до точки плавления (553,7° K).

Таблица 228

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ HgCl_2 (тв, ж), ПО [405]

T, °K	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	S_T° , кал/моль	Φ_T'' кал/(моль·град)	P, ат
298	0	34,93	34,93	$1,63 \cdot 10^{-7}$
320	370	36,12	34,97	$1,60 \cdot 10^{-6}$
340	710	37,16	35,07	$2,31 \cdot 10^{-5}$
360	1 060	38,15	35,21	$5,06 \cdot 10^{-5}$
380	1 415	39,12	35,39	$2,12 \cdot 10^{-4}$
400	1 775	40,04	35,60	$7,75 \cdot 10^{-4}$
420	2 145	40,94	35,83	$2,47 \cdot 10^{-3}$
428	2 295	41,30	35,94	$3,81 \cdot 10^{-3}$
428	2 370	41,48	35,94	$3,81 \cdot 10^{-3}$
440	2 570	41,93	36,09	$7,08 \cdot 10^{-3}$
460	2 920	42,70	36,36	$1,84 \cdot 10^{-2}$
480	3 280	43,49	36,64	$4,42 \cdot 10^{-2}$
500	3 670	44,28	36,93	$9,93 \cdot 10^{-2}$
520	4 080	45,07	37,23	0,206
540	4 510	45,88	37,54	0,406
553,7 (тв)	4 810	46,44	37,75	0,62
553,7 (ж)	9 300	54,55	37,75	—
560	9 480	54,86	37,94	0,72
580	10 040	55,85	38,54	1,12
600	10 600	56,80	39,14	1,67
620	11 160	57,72	39,72	2,39
640	11 720	58,62	40,30	3,33
660	12 280	59,48	40,67	4,55
680	12 850	60,32	41,42	6,08
700	13 410	61,13	41,98	7,87

При температуре 428° K, как уже отмечалось, наблюдается скачок энтальпии, величины которого ~ 77 кал/моль.

Изменение энтальпии твердой и жидкой хлорной ртути рассчитано в справочнике [44] (табл. 229) на основании старых термических данных. Расхождение с данными Кубиччиотти для твердой фазы незначительные; для жидкой фазы расхождения велики, что объясняется неточностью экстраполяции в [44]; предпочтение, естественно, следует отдать экспериментальным результатам [405].

Таблица 229

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА HgCl_2 (тв., ж.), ПО ДАННЫМ [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			кал/моль			
298	17,664	34,535	34,535	0	55 000	43 991	32,245
400	18,400	39,838	35,239	1 840	54 678	40 278	22,006
500	18,935	44,002	36,588	3 707	54 316	36 718	16,049
600	24,400	56,444	44,908	6 921	49 024	33 711	12,273
800	24,400	63,463	48,711	11 801	61 080	25 094	6,855
1000	24,400	68,908	52,226	16 681	58 977	16 341	3,571
1200	24,400	73,356	55,389	21 561	56 888	8 011	1,459
1500	24,400	78,801	59,547	28 881	53 770	-3 848	0,561

Энтальпия газообразной HgCl_2 рассчитана статистически в [44] (табл. 230) в широком интервале температур. Уравнение для энтальпии газообразной HgCl_2 составлено Келли [140]:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 14,66T + 0,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,75 \cdot 10^5 T^{-1} - 4633,$$

Таблица 230

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ HgCl_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ТРЕХАТОМНОГО ГАЗА, ПО ДАННЫМ [44]
($H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3476$ кал/моль)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			кал/моль			
100	11,099	56,705	82,117	—2 541	34 188	34 450	75,286
200	13,015	65,049	71,680	—1 326	34 311	34 660	37,873
298	13,889	70,443	70,443	0	34 965	34 659	25,404
400	14,299	74,579	70,984	1 438	35 045	34 541	18,871
500	14,504	77,794	72,036	2 879	35 109	34 407	15,038
600	14,621	80,450	73,223	4 336	35 170	34 261	12,479
800	14,742	84,675	75,583	7 274	49 168	30 152	8,237
1000	14,800	87,972	77,734	10 229	48 990	25 419	5,555
1500	14,858	93,983	82,222	17 646	48 566	13 725	2,000
2000	14,878	98,263	85,723	25 081	48 170	2 171	0,237
2500	14,888	101,584	88,575	32 522	47 810	9 285	0,812
3000	14,893	104,299	90,977	39 968	47 501	—20 674	—1,506
3500	14,896	106,595	93,048	47 415	47 262	—32 016	—1,999
4000	14,898	108,584	94,868	54 863	47 091	—43 333	—2,367
4500	14,899	110,339	96,492	62 313	46 972	—54 624	—2,653
5000	14,900	111,909	97,956	69 762	46 891	—65 910	—2,681

точность 0,1% в интервале 298—1000° К. Величины, рассчитанные по этому уравнению:

$T, ^\circ\text{K}$	400	500	600	700	800	900	1000
$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/моль	1435	2875	4330	5795	7270	8745	10 220

как видно, хорошо согласуются с данными табл. 230.

Для расчета энтальпии HgCl_2 выше нормальной точки кипения Уикс и Блок составили уравнение

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 14,66T + 0,13 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,75 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтальпия. Непосредственных определений энтропии твердой хлорной ртути из низкотемпературных данных по C_p до сих пор не производилось. Из спектроскопических данных для газообразной HgCl_2 Клемперер и Линдеман [444] вычислили $S_{298}^\circ = 70,3 \pm \pm 1,0$ кал/моль. С использованием этой величины и изобарного потенциала возгонки HgCl_2 рассчитана энтропия твердой HgCl_2 $S_{298}^\circ = 34,5 \pm 1,5$ э. е. Это значение приводится в справочниках Кубашевского [93] и Келли [140]. Кубиччиотти [117] таким же образом рассчитал $S_{298}^\circ = 34,93 \pm 0,8$ э. е. Вагман [166] рекомендует 34,9 э. е. Авторы настоящего справочника рекомендуют $S_{298}^\circ = 35,0 \pm 0,5$ э. е.

Величины энтропии твердой, жидкой и газообразной HgCl_2 в широком интервале температур приведены в табл. 228—230.

Энтальпия плавления. В справочнике [44] рекомендуется величина энтропии плавления HgCl_2 $\Delta S_m^\circ = 8,395$ э. е. В справочниках [149] и [116] приводятся старые данные 7,5 э. е. По данным Кубиччиотти [117] (см. табл. 228), $\Delta S_m^\circ = 8,11$ э. е. Почти такая же величина получается на основании принятых в настоящем справочнике значений T_m и ΔH_m :

$$\Delta S_m^\circ = 4500/553 = 8,13 \text{ э. е.}$$

Энтальпия испарения. Принимая теплоту испарения при 302° С равной 18 500 кал/моль, получаем $\Delta S_v^\circ = 18 500/575 = 32,2$ э. е.

Энтальпия сублимации. Путем обработки данных большого числа работ по давлению пара HgCl_2 Кубиччиотти [117] рассчитал $\Delta S_{s,298}^\circ = 35,5 \pm 0,8$ э. е.

Функция Φ'' (см. табл. 228—230).

Изобарные потенциалы агрегатных превращений. Рендалл и Лангфорд [445] приводят следующие уравнения:

$$\text{для плавления } \Delta G_{mT}^\circ = 3490 - 6,280 T;$$

$$\text{для возгонки } \Delta G_{sT}^\circ = 18 770 - 32,837 T;$$

$$\Delta G_{s,298}^\circ = 8991 \text{ кал/моль,}$$

Келли [165] рекомендует для процессов сублимации и испарения

$$\Delta G_{sT}^{\circ} = 20770 + 2,99T \lg T + 5,15 \cdot 10^{-3} T^2 - 47,57T,$$

$$\Delta G_{s,298}^{\circ} = 9252 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta G_{vT}^{\circ} = 19850 + 23,0T \lg T - 97,90T,$$

$$\Delta G_{v,298}^{\circ} = 7631 \text{ кал/моль}.$$

Из принятых в настоящем справочнике величин ΔH_{s298} и $\Delta S_{s,298}$ имеем для сублимации $\Delta G_{s,298}^{\circ} = 9400 \text{ кал/моль}.$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования HgCl_2

Теплота образования (табл. 231). Авторы настоящего справочника рекомендуют такие величины стандартных теплот образования хлорной ртути в различных агрегатных состояниях: для $\text{HgCl}_2(\text{тв})$

$$\Delta H_f^{\circ} = -54500 \text{ кал/моль};$$

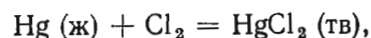
для $\text{HgCl}_2(\text{ж})$

$$\Delta H_f^{\circ} = -51400 \text{ кал/моль};$$

для $\text{HgCl}_2(\text{г})$

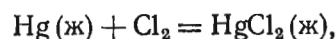
$$\Delta H_f^{\circ} = -35000 \text{ кал/моль}.$$

Фихте [358] на основании данных [401, 463, 464] составил уравнения для теплот образования хлорной ртути:

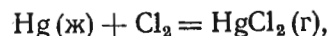


$$\Delta H_f^{\circ} = -53960 + 0,41T + 4,87 \cdot 10^{-3} T^2,$$

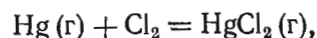
$$\Delta H_f^{\circ} = -53400 \text{ кал/моль},$$



$$\Delta H_f^{\circ} = -53040 + 9,11T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2,$$



$$\Delta H_f^{\circ} = -33190 - 0,89T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2,$$



$$\Delta H_f^{\circ} = -48214 + 0,75T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 48015 \text{ кал/моль}.$$

Диссоциация $\text{HgCl}_2(\text{г})$. Диссоциация хлорной ртути

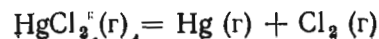


Таблица 231

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ HgCl_2 , кал/моль

$-\Delta H_f^{\circ}$	$-\Delta G_f^{\circ}$	Год	Автор	Литературный источник
$\text{Hg}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{HgCl}_2(\text{тв})$				
53 200	—	1888	Нернст	[446]
53 300	—	1896	Варе	[447]
54 490	—	1905	Томсен	[353]
(при 18° C)	42 600 (при 18° C)	1906	Томпсон	[448]
—	43 550	1924	Рендалл и Лангфорд	[445]
54 428	45 000	1954	Карапетянц	[449]
—	—	1956	Черник и др.	[450]
53 500±1500	—	1959	Андерсон и Бромлей	[451]
54 480	—	1964	Кристенсен и др.	[452]
54 400	—			
Справочные данные				
53 400	—	1949	Бричке и Капустинский	[161]
55 000	—	1952	Россини	[116]
—	44 400	1952	Латимер	[453]
—	43 991	1965	Сталл и др.	[44]
53 600	42 700	1969	Вагман и др.	[166]
55 000±1500	—	1967	Кубашевский и др.	[465]
$\text{Hg}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{HgCl}_2(\text{г})$				
51 938	41 932	1924	Рендалл и Лангфорд	[445]
51 404±1000	42 239	1965	Сталл и др.	[44]
$\text{Hg}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{HgCl}_2(\text{ж})$				
36 658	34 569	1924	Рендалл, Лангфорд	[445]
34 965±1500	34 659	1965	Сталл и др.	[44]
$\text{Hg}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{HgCl}_2(\text{г})$				
47 670	—	1931	Браун и Кноке	[454]
(при 20° C)	—	1948	Виланд	[455]
47 300	—			
(при 0° K)	—			
$\text{Hg}^{2+}(\text{г}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{г}) = \text{HgCl}_2(\text{г})$				
608	—	1964	Кристенсен и др.	[452]
—44,7 *	—	1963	Васильев и Васильева	[456]
$\text{Hg}(\text{г}) + 2\text{Cl}(\text{г}) = \text{HgCl}_2(\text{г})$				
105 600±400	—	1931	Кондратьев	[457]
104 500	—	1931	Шпонер	[458]
103 000	—	1931	Браун и Кноке	[454]
104 500±500	—	1939	Виланд	[459]
104 700±500	—	1941	Виланд	[460]
108 000	—	1958	Котрелл	[461]
104 580	—	1960	Виланд	[462]
106 000	—	1964	Кристенсен и др.	[452]

* ΔS_{298}°

происходит заметно только при высоких температурах. Так, в справочнике [309] из термических данных с учетом указаний в работе [278] рассчитано при $t = 200^\circ \text{C}$ $\lg K_p = -15,9$, откуда $\lg \alpha = -7,2$ (α — степень диссоциации) и $\alpha = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Это равновесие изучали статическим методом Браун и Кноке [279] и нашли для константы равновесия в интервале $1273\text{—}1473^\circ \text{K}$ уравнение

$$\lg K_p = 5,141 - 10176/T.$$

Сравнение величин, вычисленных по этому уравнению, с экспериментальными приведено в табл. 232. Виланд [288] также установил, что степень диссоциации $\text{HgCl}_2(\text{г})$ в интервале температур $1000\text{—}1500^\circ \text{C}$ составляет $0,3\text{—}14,9\%$.

Таблица 232

диссоциация хлорной ртути, по Томпсону [448], $\text{HgCl}_2(\text{г}) = \text{Hg}(\text{г}) + \text{Cl}_2$

T, °K	-lg K _p		T, °K	-lg K _p	
	экспериментальный	расчет		экспериментальный	расчет
1273,6	2,862	2,849	1398,5	2,126	2,136
1284,5	2,753	2,781	1429,0	1,985	1,980
1329,4	2,521	2,513	1429,1	1,979	1,979
1336,9	2,449	2,469	1430,2	1,963	1,974
1369,0	2,291	2,293	1443,7	1,901	1,908
1371,0	2,312	2,281	1452,2	1,870	1,866
1389,6	2,190	2,182	1473,2	1,727	1,736

Энергия атомизации $\text{HgCl}_2(\text{г})$ (см. табл. 231) может быть принята равной $\Delta H_{at298}^\circ = 106\,000 \text{ кал/моль}$.

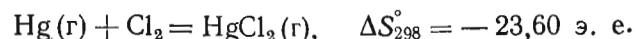
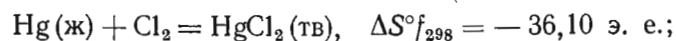
Для реакции диссоциации



в интервале $1000\text{—}1500^\circ \text{K}$ найдено [288]

$$K_p = 4,59 \cdot 10^{-8} \div 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ и } \alpha = 0 \div 0,5\%.$$

Энтродия и изобарный потенциал образования. Фихте [358] на основании работ [330, 400, 463] рассчитал для образования HgCl_2 по реакциям:



Из стандартных энтропий, рекомендованных в этом справочнике, для первой реакции имеем $\Delta S_{298}^\circ = -36,46 \pm 0,5 \text{ э. е.}$, для второй $\Delta S_{298}^\circ = -24,602 \text{ э. е.}$

Значения изобарного потенциала образования хлорной ртути по различным реакциям приведены в табл. 231. Авторы настоящего справочника рекомендуют для стандартного изобарного потенциала образования:

для $\text{HgCl}_2(\text{тв})$

$$\Delta G_{298}^\circ = -44\,000 \text{ кал/моль};$$

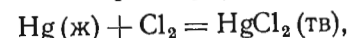
для $\text{HgCl}_2(\text{ж})$

$$\Delta G_{298}^\circ = -42\,250 \text{ кал/моль};$$

для $\text{HgCl}_2(\text{г})$

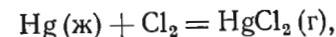
$$\Delta G_{298}^\circ = -34\,600 \text{ кал/моль}.$$

Фихте [358] приводит следующие уравнения для изобарных потенциалов образования хлорной ртути:



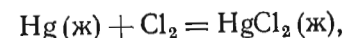
$$\Delta G_{298}^\circ = -53960 - 0,94T \lg T - 4,87 \cdot 10^{-3}T^2 + 41,74T,$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -42640 \text{ кал/моль},$$



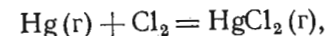
$$\Delta G_{298}^\circ = -33190 + 2,05T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,83T,$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -33500 \text{ кал/моль},$$



$$\Delta G_{298}^\circ = -53040 - 20,95T \lg T + 0,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 92,07T,$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -66700 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta G_{298}^\circ = -48214 - 1,73T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 28,46T,$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -40981 \text{ кал/моль}.$$

§ 23. СЕРНОКИСЛАЯ ЗАКИСЬ РТУТИ Hg_2SO_4 ($M = 497,2$)

Кристаллическая структура. Параметры моноклинной решетки: $a = 6,2802$; $b = 4,4273$; $c = 8,363 \text{ Å}$; $\beta = 91,76^\circ$; $Z = 2$; пространственная группа $P2_1/c$.

Плотность. Плотность твердого Hg_2SO_4 , по данным Плейфера и Джоуля [313], составляет $7,56 \text{ г/см}^3$.

Теплоемкость. Средняя удельная теплоемкость Hg_2SO_4 в интервале $0\text{—}34^\circ \text{C}$, по Шоттки [343], равна $0,0624 \text{ кал/град, моль}$, $31,03 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$. До 1962 г. в литературе не было систематических данных о низкотемпературных теплоемкостях Hg_2SO_4 (табл. 233). Измерения теплоемкости в интервале $15\text{—}300^\circ \text{K}$ выполнены Папандопулосом и Джоком [383]. Эти результаты приведены в табл. 234.

Таблица 233

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Hg_2SO_4 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p		Год	Автор	Литературный источник
		удельная кал/г	атомная кал/моль			
-268,15	5,0	—	0,1020	1960	Брекетт и др.	[389]
-265,65	7,5	—	0,5291			
-263,15	10,0	—	1,358			
-260,65	12,5	—	2,319			
-258,15	15,0	—	3,308			
-255,65	17,5	—	4,207			
-253,15	20,0	—	5,072	1911	Поллитцер	[104]
-249,55	23,6	0,0121	6,01			
-248,15	25	—	6,77	1950	Келли	[11]
-235,05	38,1	0,0215	10,67	1911	Поллитцер	[104]
-223,15	50	—	12,20	1950	Келли	[11]
-190,0	83,2	0,0337	6,74	1911	Поллитцер	[104]
-173,15	100	—	18,95	1950	Келли	[11]
-123,15	150	—	23,02			
-73,15	200	—	26,44			
-72	201,2	0,0523	26,00	1911	Поллитцер	[104]
25	298,15	—	31,55	1950	Келли	[11]

Таблица 234

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Hg_2SO_4 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ, ПО ДАННЫМ ПАПАНДОПУЛОСА [383], кал/(моль·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$
5	0,102	0,027	0,006	0,021	140	22,265	27,804	14,084	13,720
10	1,358	0,395	0,114	0,281	160	23,731	30,872	15,991	14,881
15	3,308	1,311	0,349	0,962	180	25,081	33,743	17,805	15,938
20	5,072	2,507	0,736	1,771	200	26,331	36,449	19,535	16,914
30	7,874	5,129	1,764	3,365	220	27,503	39,016	21,190	17,826
40	10,191	7,719	2,928	4,791	240	28,605	41,458	22,778	18,680
50	12,105	10,199	4,131	6,068	260	29,653	43,785	24,304	19,481
60	13,840	12,562	5,339	7,223	273,15	30,318	45,262	25,278	19,984
70	15,361	14,811	6,529	8,282	280	30,658	46,015	25,777	20,238
80	16,674	16,945	7,692	9,253	298,15	31,542	47,963	27,066	20,897
90	17,804	18,971	8,829	10,142	300	31,632	48,161	27,198	20,963
100	18,824	20,898	9,939	10,959	320	32,588	50,227	28,571	21,656
120	20,649	24,495	12,069	12,426					

Энтропия. Ишикава [294] подсчитал из стандартных изобарных потенциалов образования водных растворов серной кислоты и Hg_2SO_4 , полученных Льюсом и Рендаллом и подтвержденных Смитом и Майером, стандартную энтропию твердой Hg_2SO_4 $S_{298}^\circ = 50,13$ э. е. Брикке и Капустинский [161] и Келли [11] приводят величины, вычисленные по III закону: $S_{298}^\circ = 47,9$ и $48,0 \pm 0,5$ э. е. соответственно. Россини [116] рекомендует величину $47,98$ э. е., Кубашевский и Эванс [93] $48,0 \pm 1,0$ э. е.

Келли [168] на основании данных Поллитцера [104] и Шутца¹ рассчитал

$$S_{298}^\circ - S_{15,90}^\circ = 46,78$$

$$S_{15,90}^\circ = 1,23$$

$$S_{298}^\circ = 48,0 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

В настоящем справочнике рекомендуется последняя величина, так как она очень близка величине $47,963$ э. е., полученной Папандопулосом [383] из значений теплоемкости в интервале $4-300^\circ\text{K}$.

Другие термодинамические функции — приведенная энтальпия и приведенный термодинамический потенциал или функция Φ' Hg_2SO_4 — при низких температурах также рассчитаны Папандопулосом из данных по теплоемкости (см. табл. 234).

Теплота образования. Стандартные теплоты образования Hg_2SO_4 , полученные разными авторами и рекомендуемые в основных справочниках, приведены в табл. 235. Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют округленную величину $\Delta H_{f,298}^\circ = -177000 \pm 700$ кал/моль.

Таблица 235

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Hg_2SO_4 , кал/моль

$-\Delta H_{f,298}^\circ$	Реакция	Год	Автор	Литературный источник
176 370	Реакция с $\text{KI} (aq)$ » » $\text{KI}_3 (aq)$ » » $\text{KOH} (aq)$	1896	Варе	[220]
176 470				
176 850				
176 360				
	Э. д. с. гальванического элемента $\text{Pb} (кр) + \text{Hg}_2\text{SO}_4 (кр)$	1949	Гендерсон и Стегманн	(см. [161])
176 880	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 (кр) + \text{H}_2$	1949	Ишикава и Хагизава	(см. [161])
Величины, рекомендованные в справочниках				
176 500	—	1949	Брикке и др.	[161]
177 340	—	1952	Россини	[116]
177 300 ± 500	—	1967	Кубашевский и др.	[465]
177 610	—	1969	Вагман и др.	[166]

¹ Schutz P. W. Thesis Univ. California, 1933, p. 115.

Изобарный потенциал образования. Ишикава [294] вычислил изобарный потенциал образования Hg_2SO_4

$$\Delta G^\circ_{f_{298}} = -147829 \text{ кал/моль},$$

Россини [116] приводит близкую величину

$$\Delta G^\circ_{f_{298}} = -149\,120 \text{ кал/моль}, \text{ Вагман [166] — } 149\,589 \text{ кал/моль}.$$

Из величин S°_{298} , рекомендуемых в этом справочнике для стандартной энтропии образования Hg_2SO_4 , имеем $\Delta S^\circ_{f_{298}} = -94,0$ э. е. Комбинируя эту величину с рекомендованным значением $\Delta H^\circ_{f_{298}}$, получаем для изобарного потенциала образования Hg_2SO_4

$$\Delta G^\circ_{f_{298}} = -149\,000 \pm 1000 \text{ кал/моль}.$$

§ 24. СЕРНОКИСЛАЯ ОКИСЬ РТУТИ HgSO_4 ($M = 296,6$)

Кристаллическая структура безводного HgSO_4 , по данным [263], является ромбической с параметрами: $a = 4,785$; $b = 4,821$; $c = 6,581$ Å; $Z = 6$, пространственная группа $Pn2_1m$. Тетраэдр SO_4 искажен, атомы ртути окружены четырьмя атомами кислорода. По данным Бонефасиса [228], $a = 6,58$; $b = 4,78$; $c = 4,82$ Å; $\rho = 6,49$; $Z = 2$.

Плотность твердого HgSO_4 , по данным Плейфера и Джоуля [158], равна $6,47 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления, по Келли [149], составляет 1123° К .

Для теплоты плавления HgSO_4 Келли [149] и Бричке и др. [161] приводится крайне низкое значение $\Delta H_m = 1440 \text{ кал/моль}$.

Данные различных авторов по теплоте образования HgSO_4 приведены в табл. 236. На основании данных справочников [93, 116] следует рекомендовать округленную величину

$$\Delta H^\circ_{f_{298}} = -168\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль}.$$

Таблица 236

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ HgSO_4 , кал/моль

$-\Delta H^\circ_{f_{298}}$	Реакция	Год	Автор	Литературный источник
165 700	По теплоте растворения в 2HCl Реакция с HCN Из теплоты смешения с HCl (aq) , NaCl (aq) и $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$	1896	Варе	[161]
166 770			Бертло	(см. [161])
166 600				
<i>Величины, рекомендованные в справочниках</i>				
166 600	—	1949	Бричке и др.	[161]
168 300		1952	Россини	[116]
$168\,300 \pm 5000$		1967	Кубашевский и др.	[465]
169 100	—	1969	Вагман и др.	[166]

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 25. БЕРИЛЛИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 9,01218$)

Аллотропия, кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Аллотропия. В интервале от 4 до 1523° К бериллий имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку (структурный тип Mg), вблизи температуры плавления при 1523° К — кубическую объемноцентрированную кристаллическую решетку (структурный тип $\alpha\text{-Fe}$) [1]. Полиморфное превращение не было обнаружено при измерении энтальпии бериллия [2]. Данные по полиморфизму бериллия вблизи 4° К имеются в работе Гиндина и др. [3]. Халтгрэн и др. [4] указывают, что бериллий переходит из α - в β -форму при $1527 (\pm 5)^\circ \text{ К}$.

Кристаллическая структура. Тип структуры $\alpha\text{-Be A3}$, пространственная группа D_{6h}^4 [5]. Значения параметров кристаллической решетки α - и β -форм бериллия приведены в табл. 237.

Таблица 237

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ БЕРИЛЛИЯ

Форма	$t, ^\circ \text{C}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Литературный источник
α	20	$2,2680 \pm 0,0003$	$3,5942 \pm 0,0034$	[6]
α	20	2,2830	3,6150	[7]
α	22	2,2866	3,5833	[8]
α	—	$2,2858 \pm 0,0002$	$3,5843 \pm 0,0003$	[9]
α	—	2,2854	3,5832	[10, с. 262]
β	500	7,1	10,8	[5]
β	—	7,12	10,77	[10, с. 262]

Плотность. Плотность бериллия при 20° С равна $1,82 - 1,85 \text{ г/см}^3$ [11, 12]. Эверест [13] приводит значение $1,85 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. Бериллий плавится при 1556° К [13, 14]. Согласно [2], $T_{\text{пл}} = 1560 \pm 5^\circ \text{ К}$. Халтгрэн и др. [4] сообщают, что это значение хорошо согласуется с величиной, измеренной Мартином и Муром [1].

Давление насыщенного пара, температура кипения

Давление насыщенного пара. Вопросу о составе пара бериллия посвящен ряд работ. Герцберг [15] и Козман [16] указывают, что молекула Be_2 не должна быть устойчивой. Чапка и др. [17] при температурах ниже $1900^\circ K$ обнаружили в паре лишь атомарный бериллий. Согласно масс-спектрометрическим данным [18], ниже температуры плавления бериллия пар содержит лишь молекулы Be_2 , а выше точки плавления преобладающим компонентом становится атомарный бериллий. Горохов и Никитин [14] масс-спектрометрически изучали состав пара бериллия чистотой 99,92% в интервале от 1410 до $1620^\circ K$ и пришли к выводу, что пар содержит только атомарный бериллий при испарении как твердого, так и жидкого металла.

Давление пара бериллия измеряли Баур и Бруннер [19] методом точек кипения. Их данные:

$t, ^\circ C$	1577	1669	1716	1748	1818	2058
$P, \text{ мм рт. ст.}$	1,6	2,7	4,1	9,3	13,9	29,7

Шуман и Гарретт [20, 21] определяли давление пара бериллия методом Ленгмюра при 1174 — $1336^\circ K$, Холден и др. [22] — методом Ленгмюра и интегральным вариантом метода Кнудсена при 1172 — $1552^\circ K$, Гулбрансен и Эндрю [23] — методом Ленгмюра при 1103 — $1229^\circ K$ (данные [21—23] приведены в табл. 238), Ковтун с сотрудниками [24] — методом Кнудсена и Ленгмюра при 1178 — $1373^\circ K$, Ансара и Боннье [25] — методом Кнудсена при 1578 — $1665^\circ K$.

В работе [21] использовали бериллий высокой чистоты, в исследовании [22] — переплавленный в вакууме. Данные [21] получились несколько заниженными из-за неправильной градуировки оптического пирометра, применявшегося для измерения температуры. Результаты [22] следует признать более надежными, так как в работе доказано, что коэффициент испарения близок к единице. Данные Холдена и сотрудников [22], Гулбрансена и Эндрю [23] по давлению пара бериллия охвачены соответственно уравнениями:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,067 + 1,434 \cdot 10^{-4} T - 16\,734 T^{-1},$$

$$(859\text{—}1279^\circ C);$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,066 + 1,454 \cdot 10^{-4} T - 16\,800 T^{-1},$$

$$(830\text{—}966^\circ C).$$

Ссылаясь на работы [26, 27], Кубашевский и Эванс [28] рекомендуют следующие уравнения давления насыщенного пара: над твердым бериллием

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -16\,730 T^{-1} + 0,145 \cdot 10^{-3} T + 9,065,$$

$$(1000\text{—}1557^\circ K);$$

Таблица 238

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТВЕРДОГО БЕРИЛЛИЯ, мм рт. ст.

$t, ^\circ C$	$P \cdot 10^3$	Литературный источник	$t, ^\circ C$	$P \cdot 10^3$	Литературный источник	$t, ^\circ C$	$P \cdot 10^3$	Литературный источник
830	0,1064	[23]	928	1,594	[23]	1000	4,73	[21]
840	0,3991		931	1,893		1001 *1	13,84	[22]
859	0,6430	[22]	933 *1	1,766	[22]	1008	4,00	[21]
860	0,3255		936 *1	2,679		1011 *1	15,87	[22]
868	0,5483	[23]	942	0,524	[21]	1020	10,2	[21]
880	0,2247		942	2,443	[23]	1032	8,83	
888	0,5483		948	3,649		1035	7,21	
900	0,778		948	3,310		1041	10,9	
901	0,817	[21]	949	1,18	[21]	1047 *2	41,07	[22]
904	0,9162		950	3,752	[22]	1053 *3	50,51	
908	0,9669	[23]	954	1,68	[21]	1053	14,8	[21]
912	1,136		966	5,342	[23]	1057	18,5	
914	0,299	[21]	972	4,935	[22]	1063	19,1	
920	0,370		978	2,56	[21]	1070 *2	78,02	[22]
920	1,261	[23]	986	5,04	[21]	1176 *2	393,5	
920	1,232		990 *1	7,952	[22]	1175 *2	482,3	
921	1,312		992 *3	10,27		1184 *2	716,8	
928	1,681		995 *1	12,50	[21]	1264 *2	2708	
			998	2,99		1279 *2	4317	
			1000	3,76				

*1 Измерения производили при испарении бериллия с поверхности металлического цилиндра.

*2 При испарении из камеры Кнудсена.

*3 При испарении из цилиндра с отверстиями.

над жидким бериллием

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -17\,000 T^{-1} - 0,775 \lg T + 11,9,$$

$$(1557\text{—}2670^\circ K).$$

Рассчитанные Несмеяновым [29] значения давления пара твердого и жидкого бериллия представлены в табл. 239. Этим величинам соответствуют уравнения:

для Be (тв)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -16\,498,359 T^{-1} + 1,52356 \lg T -$$

$$- 0,472 \cdot 10^{-3} T + 5,09864, (1000\text{—}1556^\circ K);$$

для Be (ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -17\,051,58 T^{-1} - 1,60643 \lg T +$$

$$+ 0,024 \cdot 10^{-3} T + 14,55944, (1556\text{—}2744^\circ K),$$

Таблица 239

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА
НАД ТВЕРДЫМ И ЖИДКИМ БЕРИЛЛИЕМ,
ПО ДАННЫМ НЕСМЕЯНОВА [29], мм рт. ст.

T, °K	P	T, °K	P	T, °K	P	T, °K	P
900	$4,31 \cdot 10^{-10}$	1400	$2,08 \cdot 10^{-3}$	1900	2,32	2400	121
1000	$3,27 \cdot 10^{-8}$	1500 (ТВ)	$1,30 \cdot 10^{-2}$	2000	6,01	2500	219
1100	$1,11 \cdot 10^{-6}$	1600 (Ж)	$6,19 \cdot 10^{-2}$	2100	14,1	2600	381
1200	$2,10 \cdot 10^{-5}$	1700	$2,41 \cdot 10^{-1}$	2200	31,0	2700	626
1300	$2,51 \cdot 10^{-4}$	1800	$7,96 \cdot 10^{-1}$	2300	63,2		

которые следует считать наиболее надежными, так как данные Несмеянова согласованы с термодинамическими функциями твердого, жидкого и газообразного бериллия по третьему закону термодинамики.

Халтгрэн и др. [4] приводят таблицу значений давления пара Ве, составленную на основании анализа данных работ [14, 19, 21—25] (табл. 240).

Температура кипения. Точки кипения бериллия при различных давлениях, по данным Несмеянова [29] и Халтгрэна и др. [4], представлены в табл. 241. Из таблицы видно, что бериллий кипит под атмосферным давлением при 2744° К.

Таблица 240

ДАВЛЕНИЕ ПАРА, ТЕПЛОТА И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ВОЗГОНКИ
И ИСПАРЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ Ве (тв, ж) = Ве (г)

T, °K	P, ат	ΔG_T° , кал/моль	ΔH_T° , кал/моль	T, °K	P, ат	ΔG_T° , кал/моль	ΔH_T° , кал/моль
298,15	$6,42 \cdot 10^{-51}$	68 474	77 500	1560 (ТВ)	$4,84 \cdot 10^{-5}$	30 798	75 253
500	$5,70 \cdot 10^{-28}$	62 329	77 559	1560 (Ж)			72 334
800	$2,86 \cdot 10^{-15}$	53 237	77 331	1600	$8,68 \cdot 10^{-5}$	29 732	72 256
1000	$4,73 \cdot 10^{-11}$	47 243	77 070	1700	$3,30 \cdot 10^{-4}$	27 081	72 043
1100	$1,60 \cdot 10^{-9}$	44 266	76 904	1800	$1,08 \cdot 10^{-3}$	24 440	71 836
1200	$3,00 \cdot 10^{-8}$	41 307	76 718	1900	$3,10 \cdot 10^{-3}$	21 815	71 629
1300	$3,55 \cdot 10^{-7}$	38 363	76 509	2000	$7,98 \cdot 10^{-3}$	19 198	71 422
1400	$2,94 \cdot 10^{-6}$	35 438	76 278	2200	$4,07 \cdot 10^{-2}$	13 995	71 008
1500	$1,82 \cdot 10^{-5}$	32 528	76 026	2400	0,157	8 831	70 594
1527 (а)	$2,86 \cdot 10^{-5}$	31 748	75 954	2600	0,488	3 702	70 181
1527 (б)	$2,86 \cdot 10^{-5}$	31 748	75 343	2745	1,00	0	69 884
				2800	1,28	-1 398	69 771

Таблица 241

ТОЧКИ КИПЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ,
ПО ДАННЫМ [29, 4]

[29]		[4]		[29]		[4]	
P мм рт. ст.	T, °K	P, ат	T, °K	P мм рт. ст.	T, °K	P, ат	T, °K
10^{-10}	871	10^{-10}	1020	10^{-3}	1364	10^{-8}	1793
10^{-9}	918	10^{-9}	1085	10^{-2}	1485	10^{-2}	2025
10^{-8}	971	10^{-8}	1160	10^{-1}	1634	10^{-1}	2329
10^{-7}	1030	10^{-7}	1247	1	1821	1	2745
10^{-6}	1097	10^{-6}	1347	10	2058		
10^{-5}	1173	10^{-5}	1466	100	2370		
10^{-4}	1261	10^{-4}	1609	760	2744		

Теплоемкость, теплоты плавления, испарения и возгонки

Теплоемкость. Теплоемкость бериллия измеряли Рейнольдс [30] ($0,642 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)}$) при 100° С, Хьюмпидж [31], Нильсон и Петерсон [32] (0—299,5° С), Льюис [33] (97,6—463° К), Егер и Розенбом [34] (273—1338° К), Кристеску и Симон [35] (10—300° К), Симон и Рухман [36] (71—79° К), Джиннингс, Дуглас и Болл [37] (0—900° С), Хилл и Смит [38] (4,6—300° К), Митькина [39] (298—748° К), Гмелин [40] (1,2—4,4° К) и Гюнтер [41] (1,4—30° К).

Рейнольдс [30] определил лишь одно значение удельной теплоемкости твердого бериллия; данные Льюиса [33] хорошо согласуются с результатами Хампиджа [31]. После анализа измерений Хилла и Смита [38] Келли [42] рекомендует следующие значения низкотемпературной атомной теплоемкости кристаллического бериллия:

T, °K	10	25	50	100	150	200	298,16
C_p , кал/(г-атом·град)	0,00	0,01	0,04	0,44	1,37	2,40	3,93

Гупта и Дайал [43] теоретически рассчитали атомную теплоемкость твердого бериллия при постоянном объеме: результаты вычислений неплохо подтверждаются величинами C_v , рассчитанными из экспериментальных данных (табл. 242).

Таблица 242

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО БЕРИЛЛИЯ
ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ [43], кал/(г-атом·град)

T, °K	C_v		T, °K	C_v	
	опытная	расчетная		опытная	расчетная
60	0,0734	0,060	150	1,37	1,48
80	0,195	0,201	200	2,39	2,52
100	0,437	0,466	250	3,28	3,34
120	0,762	0,834	300	3,90	3,93

Значения атомной теплоемкости бериллия в трех агрегатных состояниях приведены в таблицах Сталла [44] (табл. 243 и 244). Они составлены с учетом измерений величин C_p , выполненных в работах [33, 35—38].

Таблица 243
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
	кал/(моль·град)					кал/(моль·град)			
				ккал/моль					ккал/моль
0	0,000	0,000	Неопределенность	—0,468	1400	7,481	11,094	6,296	6,717
100	0,437	0,130	4,712	—0,458	1500	7,719	11,618	6,634	7,477
200	2,400	1,010	2,610	—0,320	1600	6,901	13,895	7,010	11,016
298	3,932	2,280	2,280	0,000	1700	6,952	14,315	7,428	11,709
300	3,950	2,304	2,280	0,007	1800	7,004	14,714	7,821	12,407
400	4,770	3,561	2,446	0,446	1900	7,055	15,094	8,194	13,110
500	5,254	4,684	2,784	0,950	2000	7,106	15,457	8,548	13,818
600	5,579	5,671	3,184	1,492	2100	7,158	15,805	8,886	14,531
700	5,836	6,552	3,604	2,064	2200	7,209	16,139	9,208	15,249
800	6,065	7,346	4,022	2,659	2300	7,250	16,461	9,516	15,972
900	6,287	8,073	4,433	3,276	2400	7,320	16,771	9,812	16,700
1000	6,517	8,747	4,831	3,916	2500	7,360	17,070	10,096	17,434
1100	6,765	9,380	5,216	4,580	2600	7,400	17,360	10,370	18,172
1200	7,003	9,979	5,588	5,269	2700	7,440	17,640	10,634	18,914
1300	7,242	10,549	5,948	5,981					

Халтгрэн, Опп и Андерсон [4] рекомендуют для бериллия значения низкотемпературной и высокотемпературной теплоемкости, принятые после анализа и оценки разброса данных по теплоемкости [33, 35, 36, 38, 40, 41] (табл. 245) и результатов по теплоемкости [33, 39] и энтальпии¹ [35, 46] бериллия.

Ниже приведены уравнения температурной зависимости атомной теплоемкости твердого, жидкого и газообразного бериллия, предлагаемые рядом авторов:

Be (тв)

$$C_p = 4,698 + 1,555 \cdot 10^{-3} T + 1,21 \cdot 10^{-5} T^{-2}, (\pm 1\%, 298 - 1173^\circ \text{K}) [47],$$

$$C_p = 4,54 + 2,12 \cdot 10^{-3} T - 0,82 \cdot 10^{-5} T^{-2}, (\pm 1,5\%, 298 - 1200^\circ \text{K}) [37],$$

$$C_p = 4,33 + 2,185 \cdot 10^{-3} T, (\pm 1,5\%, 600 - 1560^\circ \text{K}) [2],$$

¹ Kanazawa E., Packer C. M. Lockheed Aircraft Corporation Rep. LMSD — 288140, 1960, v. 2, p. 28.

Таблица 244
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T''	$H_T - H_{298}$	ΔH_T°	ΔG_T°	$-\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	—1,481	77,241	77,241	Неопределенность
100	4,968	27,118	36,962	—0,984	77,728	75,029	163,969
200	4,968	30,561	32,999	—0,488	78,087	72,177	78,867
298	4,968	32,545	32,545	0,000	78,255	69,231	50,745
300	4,968	32,576	32,545	0,009	78,257	69,175	50,395
400	4,968	34,005	32,740	0,506	78,315	66,137	36,134
500	4,968	35,114	33,108	1,003	78,307	63,093	27,576
600	4,968	36,019	33,520	1,500	78,262	60,053	21,873
700	4,968	36,785	33,933	1,996	78,187	57,024	17,803
800	4,968	37,449	34,332	2,473	78,089	54,007	14,753
900	4,968	38,034	34,711	2,990	77,769	51,004	12,385
1000	4,968	38,557	35,070	3,487	77,825	48,015	10,493
1100	4,968	39,031	35,409	3,984	77,658	45,042	8,941
1200	4,968	39,463	35,729	4,481	77,466	42,085	7,664
1300	4,968	39,861	36,032	4,977	77,251	39,146	6,581
1400	4,968	40,229	36,319	5,474	77,012	36,223	5,654
1500	4,968	40,572	36,591	5,971	76,748	33,318	4,854
1600	4,968	40,892	36,850	6,468	73,706	30,511	4,167
1700	4,968	41,193	37,097	6,965	73,510	27,817	3,576
1800	4,968	41,477	37,332	7,461	73,309	25,137	3,052
1900	4,968	41,746	37,557	7,958	73,103	22,464	2,584
2000	4,969	42,001	37,773	8,455	72,892	19,804	2,164
2100	4,969	42,243	37,980	8,952	72,676	17,155	1,785
2200	4,970	42,474	38,179	9,449	72,454	14,516	1,442
2300	4,972	42,695	38,371	9,946	72,229	11,889	1,130
2400	4,974	42,907	38,556	10,443	71,998	9,271	0,844
2500	4,977	43,110	38,734	10,941	71,761	6,661	0,582
2600	4,982	43,306	38,906	11,439	71,521	4,063	0,342
2700	4,988	43,494	39,072	11,937	71,278	1,473	0,119
2800	4,997	43,675	39,234	12,437	0	0	0
2900	5,007	43,851	39,390	12,937	0	0	0
3000	5,021	44,021	39,541	13,438	0	0	0

Таблица 245
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БЕРИЛЛИЯ,
ПО ХАЛТГРЕНУ И ДР. [4], кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
1	0,000041	10	0,000557	40	0,0182	150	1,37
2	0,0000831	15	0,00113	50	0,0393	200	2,40
3	0,000127	20	0,00210	75	0,147	250	3,31
4	0,000173	25	0,00369	100	0,437	298,15	3,93
5	0,000223	30	0,00616				

Таблица 246

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
ДЛЯ БЕРИЛЛИЯ, СОГЛАСНО ХАЛТГРЕНУ И ДР. [4]

T, °K	Конденсированная фаза				Газообразная фаза			
	C_p , кал/(г-атом·град)	$H_T - H_{298}$, кал/г-атом	$S_T - S_{298}$, кал/(г-атом·град)	$\frac{G_T - H_{298}}{T}$, кал/(г-атом·град)	C_p , кал/(г-атом·град)	$H_T - H_{298}$, кал/г-атом	$S_T - S_{298}$, кал/(г-атом·град)	$\frac{G_T - H_{298}}{T}$, кал/(г-атом·град)
298,15	3,93	0	0,00	2,27	4,968	0	0,000	32,543
400	4,72	443	1,27	2,43	4,968	506	1,460	32,739
500	5,26	944	2,38	2,77	4,968	1 003	2,569	33,107
600	5,61	1 489	3,38	3,16	4,968	1 500	3,474	33,519
700	5,88	2 064	4,26	3,58	4,968	1 996	4,240	33,932
800	6,08	2 662	5,06	4,00	4,968	2 493	4,904	34,331
900	6,28	3 279	5,79	4,41	4,968	2 990	5,489	34,710
1000	6,50	3 917	6,46	4,81	4,968	3 487	6,012	35,069
1100	6,72	4 579	7,09	5,20	4,968	3 983	6,486	35,408
1200	6,95	5 262	7,68	5,57	4,968	4 480	6,918	35,728
1300	7,17	5 968	8,25	5,99	4,968	4 977	7,316	36,031
1400	7,38	6 696	8,79	6,27	4,968	5 474	7,684	36,317
1500	7,58	7 445	9,30	6,61	4,968	5 971	8,026	36,589
1527 (α)	7,61	7 651	9,44	6,70	4,968	6 105	8,115	36,660
1527 (β)	(7,70)	(8 262)	(9,84)					
1560 (β)	(7,70)	(8 516)	(10,00)	6,81	4,968	6 269	8,221	36,745
1560 (ж)	7,04	11 435	11,87					
1600	7,04	11 717	12,05	6,99	4,968	6 467	8,347	36,848
1700	7,04	12 421	12,47	7,44	4,968	6 964	8,648	37,095
1800	7,04	13 125	12,87	7,85	4,968	7 461	8,932	37,331
1900	7,04	13 829	13,26	8,25	4,968	7 958	9,201	37,556
2000	7,04	14 533	13,62	8,62	4,969	8 455	9,456	37,772
2100	7,04	15 237	13,96	8,98	4,969	8 952	9,698	37,979
2200	7,04	15 941	14,29	9,31	4,970	9 449	9,929	38,178
2300	(7,04)	(16 645)	(14,60)	(9,63)	4,972	9 946	10,150	38,370
2400	(7,04)	(17 349)	(14,90)	(9,94)	4,974	10 443	10,362	38,554
2500	(7,04)	(18 053)	(15,19)	(10,24)	4,977	10 940	10,565	38,732
2600	(7,04)	(18 757)	(15,46)	(10,52)	4,982	11 438	10,760	38,904
2700	(7,04)	(19 461)	(15,73)	(10,79)	4,988	11 937	10,948	39,071
2745	(7,04)	(19 778)	(15,85)	(10,91)	4,992	12 162	11,030	39,143
2800	(7,04)	(20 165)	(15,99)	(11,05)	4,996	12 436	11,130	39,232

$$C_p = 4,575 + 2,12 \cdot 10^{-3} T - 1,14 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$(\pm 0,4\%, 298 - 1556^\circ \text{K}) [48],$$

$$C_p = 5,374 + 1,38 \cdot 10^{-3} T, (\pm 1,5\%, 1200 - 1556^\circ \text{K}) [49].$$

Be (ж)

$$C_p = 6,1 + 0,51 \cdot 10^{-3} T, (\pm 3\%, 1560 - 2200^\circ \text{K}) [2],$$

$$C_p = 7,51 \text{ кал/(г-атом} \cdot \text{град)},$$

$$(\pm 0,1\%, 1556 - 2700^\circ \text{K}) [48],$$

$$C_p = 7,1 \text{ кал/(г-атом} \cdot \text{град)}, (\pm 3\%, 1556 - 4400^\circ \text{K}) [49].$$

Be (г)

$$C_p = 4,97 \text{ кал/(г-атом} \cdot \text{град)}, (\pm 0,1\%, 298 - 3000^\circ \text{K}) [48],$$

$$C_p = 4,968 \text{ кал/(г-атом} \cdot \text{град)} [44, 50].$$

Для металлургических расчетов можно рекомендовать уравнения теплоемкости твердого и жидкого бериллия, приводимые в [49].

Теплота превращения. Исследование P—T диаграммы бериллия приводит к $\Delta H_{tr} = 1800 \text{ кал/г-атом}$ [51]. Халтгрэн и сотрудники [4] считают это значение сильно завышенным и рекомендуют величину 611 кал/г-атом , полученную оценкой.

Теплота плавления. Рекомендуемые разными справочниками значения теплоты плавления бериллия представлены в табл. 247. Для металлургических расчетов можно рекомендовать $\Delta H_m = 3000 \pm 500 \text{ кал/г-атом}$.

Теплота испарения. Разные источники приводят приблизительно одинаковые значения величины ΔH_v при соответствующих температурах: $74,0 \pm 7,0 \text{ ккал/моль}$ при 2676°K (точка кипения) [28]; $71,137 \text{ ккал/моль}$ при 2757°K (точка кипения) [44]. При других температурах значения теплот испарения даны в табл. 240 и 244.

Таблица 247

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ, ккал/г-атом

T, °K	ΔH_m	Автор	Год	Литературный источник
—	2,5	Брицке и др.	1949	[47, с. 466]
1556	$2,8 \pm 0,5$	Кубашевский и др.	1954	[52]
—	2,8	Сталл и Зинке	1956	[53]
1556	$2,8 \pm 0,5$	Кубашевский, Эванс	1958	[28]
1556	$3,53 \pm 0,079$	Кантор и др.	1960	[2]
1556	2,3	Россини	1961	[50]
1556	$3,5 \pm 0,1$	Гурвич и др.	1962	[49]
1556	$2,8 \pm 0,5$	Сталл	1961—1965	[44]
1560 ± 5	(2,919)	Халтгрэн и др.	1967	[4]
1559	$3,5 \pm 0,2$	Кубашевский и др.	1967	[198]

Теплота возгонки. Значения теплоты возгонки бериллия, по данным различных авторов, приведены в табл. 248. Для расчетов можно рекомендовать значение, принятое в справочнике [49].

Таблица 248
ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ БЕРИЛЛИЯ, кал/моль

T, °K	ΔH_g	Автор	Год	Литератур- ный источ- ник
298	79 390±5000	Баур и Бруннер	1934	[19]
298	80 620±2000	Шуман и Гарретт	1944—1945	[20, 21]
298	77 870±1000	Холден и др.	1948	[22]
0	75 000	Брицке и др.	1949	[47, с. 466]
298	78 140±1000	Гулбрансен и Эндрю	1950	[23]
273	76 700	Даан	1955	[54]
298	77 900	Хониг	1957	[55]
298	79 600±5000	Кубашевский и Эванс	1958	[28]
0	77 700	Несмеянов	1961	[29]
0	76 630	Россини и др.	1961	[50]
1557	75 200			
0	77 000±500	Гурвич и др.	1962	[49]
298	78 255	Сталл	1960—1965	[44]
298	76 210±1000	Ковтун и др.	1964	[24]
298	77 500±1500	Халтгрена и др.	1967	[4]

Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Значения энтальпии $H_T - H_{298}$ твердого бериллия, по данным работ [32—34, 56], рассчитаны Келли [57] (табл. 249). Данные табл. 249 охвачены уравнением

Таблица 249
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО БЕРИЛЛИЯ,
ПО ДАННЫМ [57], кал/моль

T, °K	$H_T - H_{298}$	T, °K	$H_T - H_{298}$
400	415	900	3135
500	900	1000	3745
600	1415	1100	4365
700	1965	1200	4990
800	2535	1300	5615

[2, 37, 45, 46] учли Халтгрена и др. [4] (см. табл. 246); их данные могут быть описаны уравнением: для Be (тв)

$$H_T - H_{298} = 4,58T + 1,06 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,14 \cdot 10^5 T^{-2} - 1842, \\ (\pm 0,4\%, 298 - 1556^\circ\text{K});$$

¹ См. сноску на с. 220.

для Be (ж)

$$H_T - H_{298} = 7,50T - 950, \text{ (оценено, } 1556 - 2800^\circ\text{K}).$$

Энтропия. Значение стандартной энтропии S_{298}° [кал/(г-атом·град)] равно $2,28 \pm 0,02$ [44, 49, 50, 58], $2,27 \pm 0,01$ [4] для твердого бериллия; 3,955 [59]; 3,954 [44] для жидкого и $32,55 \pm \pm 0,01$ [42]; 32,245 [44, 50]; 32,543 [4] для газообразного. Абсолютные значения энтропии S_T° и значения величины $S_T - S_{298}$ для бериллия в трех агрегатных состояниях приведены в соответствующих табл. 243, 244, 246 и 250.

Энтропия превращения. По данным Халтгрена и др. [4], величина ΔS_{tr} приблизительно равна (0,4) кал/(г-атом·град).

Энтропия плавления. Энтропия плавления $\Delta S_m = (1,87)$ кал/(г-атом·град) [4].

Энтропия испарения. Халтгрена и др. [4] рекомендуют для энтропии испарения бериллия $\Delta S_p^\circ = 25,46 (\pm 0,55)$ кал/(г-атом·град) при температуре кипения 2745°K .

Изобарный потенциал испарения. Значения изобарного потенциала испарения бериллия представлены в таблицах Сталла [44] (табл. 244), в работе Халтгрена и сотрудников [4] (табл. 240). Значения $\lg K_p$ вычислены из величины изобарного потенциала испарения в интервале от 0 до 2700°K [44] (см. табл. 244).

Функции Φ' и Φ'' . Значения функции Φ' для бериллия в состоянии идеального одноатомного газа при $298-8000^\circ\text{K}$ вычислены в работе Гиллса с сотрудниками [60] (табл. 251). Результаты расчета величины Φ'' для бериллия приведены в справочнике [44] (см. табл. 243, 244), а также в справочнике Халтгрена и др. [4] (см. табл. 246).

Таблица 250

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО БЕРИЛЛИЯ,
ПО КЕЛЛИ [57],
кал/(г-атом·град)

T, °K	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	T, °K	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
400	1,20	900	5,53
500	2,28	1000	6,17
600	3,22	1100	6,78
700	4,06	1200	7,31
800	4,82	1300	7,81

Таблица 251

ФУНКЦИЯ Φ' ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО
АТОМАРНОГО БЕРИЛЛИЯ [60],
кал/(г-атом·град)

T, °K	Φ'	T, °K	Φ'
298	27,583	3000	39,057
500	30,152	4000	40,493
1000	33,597	5000	41,627
1500	35,612	6000	42,591
2000	37,042	7000	43,455
2500	38,151	8000	44,253

§ 26. ОКИСЬ БЕРИЛЛИЯ BeO ($M = 25,01158$)

Кристаллическая структура, плотность, фазовое превращение, температура плавления

Кристаллическая структура. Окись бериллия имеет гексагональную решетку с тетраэдрической координацией атомов типа вюрцита. Параметры решетки a и c (Å) соответственно равны 2,693 и 4,37 [5]; 2,6779 и 4,3780 \pm 0,0003 [61]; 2,6981 и 4,3767 [62, с. 16].

Полиморфизм. Смит и др. [63] объяснили растрескивание BeO гексагонально-кубическим переходом при 2050 \pm 25° С. Данные Остермана¹ указывают на то, что BeO при высокой температуре имеет, по-видимому, гексагональную или тетрагональную подобную структуру. Конвей и Хейн [65] повторили исследование фазового превращения BeO при температуре выше 2050° С и пришли к выводу, что температура полиморфного перехода, равная 2100° С, не вызывает сомнений.

В работе [66] при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращении BeO установлено наличие гистерезиса; температура перехода при нагревании 2095, при охлаждении 2058° С.

Плотность окиси бериллия равна 2,86—3,04 г/см³ [67].

Температура плавления. Температура плавления окиси бериллия, определенная различными авторами, приведена в табл. 252. Рекомендуемые в справочниках значения: 2530° С [28], 2550° С [42], 2821° К [49], 2820° К [44].

Давление насыщенного пара, температура кипения

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара окиси бериллия измеряли Эрвей и Зейферт [78] при 2250—2413° К эффузионным методом с применением радиоактивного изотопа бериллия, Несмеянов и Фирсова [79] эффузионным методом и методом испарения с открытой поверхности. Чапка и др. [76] определили давление пара BeO (тв) масс-спектрометрически:

$T, ^\circ K$	1914	2022	2100	2176	2242	2304
$P, ат$	$1,03 \cdot 10^{-14}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$

¹ Austerman S. NAA-SR-7650, 1963.

и нашли, что основным компонентом пара является атомный бериллий, а молекул $(BeO)_x$ примерно в 100 раз меньше, причем $x = 1 \div 6$.

С увеличением температуры доля молекул $(BeO)_x$ растет. При кипении (4123 \pm 200° К) образуется пар, состоящий преимущественно из молекул $(BeO)_4$ с небольшой примесью молекул $(BeO)_3$ и $(BeO)_5$.

Несмеянов и Фирсова [79] представили свои данные по давлению пара BeO (тв) в виде уравнения

$$\lg P (ат) = 8,16 - 33 \cdot 200/T, (2103-2573^\circ K).$$

В справочниках рекомендуются следующие уравнения: для BeO (тв)

$$\lg P (мм рт. ст.) = -34 \cdot 230 T^{-1} - 2 \lg T + 18,5, \\ (298-2821^\circ K) [28],$$

$$\lg P (мм рт. ст.) = -(32 \cdot 200 \pm 540) T^{-1} + \\ + (10,93 \pm 0,23), (2223 - 2433^\circ K) [62],$$

$$\lg P (мм рт. ст.) = -33 \cdot 240 T^{-1} + 8,156, (2103-2573^\circ K) \\ [62, с. 110];$$

для BeO (ж)

$$\lg P (мм рт. ст.) = -(32 \cdot 400 \pm 200) T^{-1} - (3,5 \pm 0,5) \times \\ \times \lg T + (22,84 \pm 1,6), (>2821^\circ K) [62, с. 110].$$

Температура кипения. В работе Чапки и сотрудников [76] температура кипения BeO определена равной 4123 \pm 200° К. Справочник Гмелина [80] рекомендует значение 3900° С, Кубашевский и Эванс [28] 4120° С, Беляев [62, с. 110] 4390 \pm 170° К.

Теплоемкость, теплоты плавления, испарения и сублимации

Теплоемкость. Истинная молярная теплоемкость BeO при низких температурах была определена опытным путем и сопоставлена с расчетной Гюнтером [81] (табл. 253).

Гмелин [82] измерял теплоемкость BeO при 4—80° К в адиабатическом калориметре. Результаты (табл. 254) охвачены уравнением

$$C_p = (0,337 \pm 0,007) \cdot 10^{-3} - 0,239 \cdot 10^{-6} T^3, (4-80^\circ K).$$

Магнус и Данц [83] получили данные по средней удельной теплоемкости BeO (табл. 255). Ими получено следующее уравнение для молярной теплоемкости:

$$C_p = 3,089 + 7,464 \cdot 10^{-3} t - 4,7859 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Таблица 253
ТЕПЛОЕМКОСТЬ BeO ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [81],
кал/(моль·град)

T, °K	C _p		T, °K	C _p	
	опытная	расчетная		опытная	расчетная
76,8	0,202	0,202	80,3	0,229	0,231
78,1	0,219	0,214	82,6	0,236	0,253
79,3	0,226	0,224	84,9	0,274	0,273

Таблица 254
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ,
кал/(моль·град) [82]

T, °K	C _p ·10 ³	T, °K	C _p ·10 ³	T, °K	C _p ·10 ³	T, °K	C _p ·10 ³	T, °K	C _p ·10 ³	T, °K	C _p ·10 ³
5	0,0426	12	0,920	20	4,45	40	39,4	55	105	70	238
6	0,0816	14	1,52	25	9,00	45	57,2	60	142,5	75	294
8	0,225	16	2,32	30	16,0	50	78,0	65	192		
10	0,483	18	3,25	35	26,1						

Таблица 255
СРЕДНЯЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ [83],
кал/(г·град)

t ₁ , °C	t ₂ , °C	\bar{C}_p	t ₁ , °C	t ₂ , °C	\bar{C}_p
101,6	20,6	0,28063	551,1	22,2	0,37796
157,1	21,2	0,29257	652,0	21,9	0,38937
203,1	21,8	0,30539	751,3	21,4	0,40069
253,1	21,7	0,31670	850,6	20,7	0,41116
348,3	22,2	0,34162	920,1	20,8	0,41725
400,5	22,0	0,35321	899,2	22,0	0,41799
500,9	21,3	0,37216			

Ниже приведены сглаженные величины теплоемкости BeO, по Келли [42]:

T, °K	10	25	50	100	150	200	298
C _p , кал/(моль·град)	0,00	0,02	0,09	0,69	1,90	3,42	6,07

Из данных Магнуса и Данца [83] Келли [57] вывел уравнение для теплоемкости окиси бериллия, выразив температуру в градусах Кельвина:

$$C_p = 8,45 + 4,00 \cdot 10^{-3} T - 3,17 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (4\%, 293-1175^\circ \text{K})$$

Этому уравнению близко другое, более точное уравнение:

$$C_p = 8,69 + 3,62 \cdot 10^{-3} T - 3,25 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (364-1128^\circ \text{K}),$$

выведенное Келли [57] из данных по энтальпии BeO Родигиной и Гомельского¹.

Уравнения для теплоемкости твердой BeO рекомендуют также Кубашевский и Эванс [28]:

$$C_p = 8,45 + 4,0 \cdot 10^{-3} T - 3,17 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (4\%, 298-1200^\circ \text{K});$$

Крестовников и др. [85]:

$$C_p = 9,48 + 2,09 \cdot 10^{-3} T, \quad (1200-2820^\circ \text{K});$$

Гурвич с сотрудниками [49]:

$$C_p = 8,69 + 3,62 \cdot 10^{-3} T - 3,25 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-1000^\circ \text{K});$$

$$C_p = 10,70 + 1,29 \cdot 10^{-3} T, \quad (1000-2821^\circ \text{K});$$

Кандыба и др. [86]:

$$C_p = 9,471 + 2,09 \cdot 10^{-3} T, \quad (1200-2820^\circ \text{K});$$

Брицке и др. [47, с. 978]:

$$C_p = 8,69 + 3,65 \cdot 10^{-3} T - 3,13 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (\pm 5\%, 273-1175^\circ \text{K}).$$

В справочнике Россини [50] приведено значение теплоемкости твердой окиси бериллия при 298° K, равное 6,07 кал/(моль·град). Гурвич и сотрудники [49] приняли значение $C_{p298} = 6,11$ кал/(моль × град). Величина теплоемкости жидкого BeO по их оценке равна 16 кал/(моль·град) [49].

Согласно Россини [50], стандартная теплоемкость окиси бериллия в газообразном состоянии составляет $C_p = 6,963$ кал/(моль·град).

Теплоемкость твердого и жидкого окисла бериллия представлена в табл. 256. Величины C_p для окиси бериллия в состоянии идеального двухатомного газа при температурах от 0 до 4500° K приведены в табл. 257 [44].

Теплота полиморфного превращения. По экспериментальным данным Остермана² теплота перехода BeO при 2100° C составляет $1,25 \pm 0,25$ ккал/моль, что согласуется с величиной $1,35 \pm 0,1$ ккал/моль, сообщенной ранее Кандыбой и сотрудниками [86].

Теплота плавления. Согласно Гринбауму и сотрудникам [87], теплота плавления BeO при $2853 \pm 10^\circ \text{K}$, рассчитанная из данных по энтальпии, равна $19,3 \pm 0,8$ ккал/моль. Значение

¹ Родигина Э. Н., Гомельский К. З. Теплоемкость Li₂O, BeO, B₂O₃ и BeF₂ при высоких температурах. Отчет Свердловского филиала ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Свердловск, 1955.

² См. примечание к с. 226.

Таблица 256

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeO, ПО ДАННЫМ [44]
(АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ: ДО 2820° К — КРИСТАЛЛ,
2820—4060° К — ЖИДКОСТЬ, ВЫШЕ 4060° К — ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ)

T, °К	C _p ^o	S _T ^o	Φ _T ^o	H _T ^o - H ₂₉₈ ^o	ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	lg K _p
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	-0,669	-142,282	-142,282	Неопределенность
100	0,675	0,243	6,933	-0,669	-142,630	-140,565	307,190
200	3,415	1,486	3,856	-0,474	-142,913	-138,385	151,213
298	6,100	3,378	3,378	0,000	-143,100	-136,122	99,775
300	6,144	3,416	3,378	0,011	-143,102	-136,079	99,128
400	8,022	5,463	3,644	0,727	-143,181	-133,723	73,059
500	9,244	7,391	4,204	1,594	-143,184	-131,357	57,413
600	10,138	9,163	4,885	2,567	-143,130	-128,996	46,984
700	10,776	10,776	5,613	3,614	-143,044	-126,647	39,539
800	11,232	12,247	6,352	4,716	-142,936	-124,312	33,959
900	11,527	13,588	7,082	5,855	-142,821	-121,990	29,622
1000	11,730	14,814	7,795	7,019	-142,711	-119,682	26,155
1200	12,070	16,983	9,150	9,399	-142,527	-115,094	20,960
1400	12,418	18,869	10,407	11,847	-142,387	-110,534	17,254
1600	12,770	20,550	11,571	14,366	-142,041	-105,912	14,466
1800	13,117	22,074	12,655	16,955	-144,729	-101,039	12,267
2000	13,465	23,474	13,668	19,613	-144,379	-96,204	10,512
2200	13,814	24,774	14,619	22,341	-143,991	-91,405	9,080
2400	14,593	26,032	15,518	25,234	-143,468	-86,643	7,890
2600	14,751	27,206	16,372	28,168	-142,936	-81,930	6,886
2800	14,910	28,305	17,186	31,134	-143,429	-76,150	5,943
3000	16,000	34,760	22,801	35,875	-197,103	-67,359	4,907
3200	16,000	35,792	23,581	39,075	-195,870	-58,750	4,012
3400	16,000	36,762	24,328	42,275	-194,655	-50,219	3,228
3600	16,000	37,677	25,045	45,475	-193,459	-41,756	2,535
3800	16,000	38,542	25,733	48,675	-192,288	-33,361	1,919
4000	16,000	39,362	26,394	51,875	-191,142	-25,028	1,367

теплоты плавления рекомендуют Гурвич и сотрудники [49] и Беляев [62, с. 33]. Они соответственно равны 17 ± 3 ккал/моль (при 2821° К) и $17,0 \pm 1,41$ ккал/моль.

Теплота возгонки и испарения (табл. 258). Расчет теплоты возгонки из данных по давлению пара, принадлежащих Эрвею и Зейфарту [78], а также Несмеянову и Фирсовой [79], в предположении, что окись бериллия испаряется в виде молекул BeO, дает соответственно $156,8 \pm 0,2$ и $160,0 \pm 1$ ккал/моль. Как отмечают Гурвич и др. [49], эти значения недостаточно точны по причине практически полной диссоциации окиси бериллия при испарении. Чапка и сотрудники [76] определили теплоты сублимации твердого вещества при двух температурах, приняв, что газовая фаза содержит

Таблица 257

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeO
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА [44]

T, °К	C _p ^o	S _T ^o	Φ _T ^o	H _T ^o - H ₂₉₈ ^o	ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	lg K _p
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	-2,076	30,429	30,429	Неопределенность
100	6,957	39,593	53,418	-1,383	30,756	28,886	-63,128
200	6,965	44,416	47,849	-0,687	30,974	26,916	-29,412
298	7,046	47,208	47,208	0,000	31,000	24,910	-18,259
300	7,049	47,252	47,209	0,013	31,000	24,872	-18,119
400	7,254	49,306	47,487	0,727	30,919	22,840	-12,478
500	7,510	50,952	48,021	1,465	30,788	20,835	-9,106
600	7,757	52,343	48,628	2,229	30,632	18,858	-6,869
700	7,969	53,555	49,247	3,016	30,458	16,909	-5,279
800	8,145	54,631	49,854	3,822	30,270	14,986	-4,094
900	8,287	55,599	50,440	4,643	30,068	13,088	-3,178
1000	8,402	56,478	51,000	5,478	29,849	11,213	-2,451
1200	8,575	58,026	52,046	7,177	29,351	7,531	-1,372
1400	8,695	59,358	52,997	8,905	28,770	3,939	-0,615
1600	8,782	60,525	53,867	10,653	25,345	0,515	-0,070
1800	8,848	61,563	54,665	12,416	24,832	-2,558	0,311
2000	8,901	62,498	55,403	14,191	24,299	-5,574	0,609
2200	8,944	63,349	56,087	15,976	23,744	-8,543	0,848
2400	8,981	64,129	56,725	17,768	23,166	-11,441	1,042
2600	9,013	64,849	57,323	19,568	22,564	-14,301	1,202
2800	9,041	65,518	57,884	21,373	-49,090	-16,006	1,249
3000	9,066	66,142	58,414	23,184	-49,232	-13,636	0,993
3500	9,122	67,544	59,621	27,731	-49,636	-7,676	0,479
4000	9,170	68,765	60,689	32,305	-50,150	-1,648	0,090
4500	9,214	69,848	61,648	36,901	-50,828	4,454	-0,216

Таблица 258

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ BeO, ккал/моль

T, °К	ΔH _v	Автор	Литературный источник
T _{кип}	117,0 ± 10,5	Кубашевский и Эванс	[28]
T _{кип}	112,5 ± 13,0		(см. [62])
T _{кип}	125,8		[76]
T _{пл}	165,5		[47, с. 466]
T _{пл}	133,7		(см. [62, с. 33])
0	136,0	Розловский и др.	[62, с. 33]
0	138,2	Беляев	[76]
0	172,1	Чапка и др.	[28]
298	155,6	Кубашевский и Эванс	

один какой-либо вид молекул $(\text{BeO})_x$, где $x = 1 \div 6$ (табл. 259). Используя данные Чапки и сотрудников [76] и термодинамические величины, принятые в справочнике [49], Гурвич и др. рассчитали значения энергии диссоциации BeO , равные 104,1 и 106,4 ккал/моль.

Таблица 259
ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ
С КИСЛОРОДОМ [76], ккал/моль

Процесс	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_s	Процесс	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_s
$\text{BeO (тв)} =$ $= \text{BeO (г)}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2150 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 172,1 \\ 165,5 \end{array} \right.$	$\text{BeO (тв)} =$ $= 1/4 (\text{BeO})_4 (\text{г})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2150 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 198 \pm 12 \\ 177 \pm 8 \end{array} \right.$
$\text{BeO (тв)} =$ $= 1/2 (\text{BeO})_2 (\text{г})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2150 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 185 \pm 12 \\ 172 \pm 8 \end{array} \right.$	$\text{BeO (тв)} =$ $= 1/5 (\text{BeO})_5 (\text{г})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2150 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 217 \pm 18 \\ 193 \pm 12 \end{array} \right.$
$3\text{BeO (тв)} =$ $= 1/3 (\text{BeO})_3 (\text{г})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2150 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 179 \pm 9 \\ 161 \pm 6 \end{array} \right.$	$\text{BeO (тв)} =$ $= 1/6 (\text{BeO})_6 (\text{г})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2150 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 230 \pm 22 \\ 203 \pm 15 \end{array} \right.$

В справочнике принято $D_0 (\text{BeO}) = 106,4 \pm 3$ ккал/моль, ему соответствует $\Delta H_s = 171,868 \pm 3,2$ ккал/моль при 0°K . Приведем также другие рекомендованные значения теплоты возгонки, ккал/моль: 174,4 при 2054 и 145,4 при 2550°C [50], $145,5 \pm 4$ при температуре кипения вещества и $155,4 \pm 4,0$ при 25°C [28, 88], 157,5 при 0°K [62, с. 33], 145,2 [89] и $145,3 \pm 3,99$ [68] при 2823°K .

Энтальпия, энтропия, функция Φ

Энтальпия. Родигина и Гомельский [90] экспериментально определили теплосодержание окиси бериллия при 363—1128° K и представили свои результаты (табл. 260) в виде уравнения

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -3850 + 8,68T + 1,81 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,325 \cdot 10^6T^{-1}.$$

Таблица 260
ЭНТАЛЬПИЯ BeO , ккал/моль, по [90]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$
363,44	446	570,01	2275	879,1	5570
363,93	446	570,76	2280	972,2	6670
365,67	462	664,7	3240	972,8	6670
470,00	1321	665,8	3260	973,0	6670
470,34	1327	674,6	3350	974,7	6700
471,20	1330	772,3	4380	1123,7	8450
471,80	1340	773,8	4400	1127,0	8500
569,09	2265	878,2	5570	1127,9	8520
569,86	2270	878,0	5570		

Данные по энтальпии, принадлежащие Магнусу и Данцу [83], на 1% отличаются от измерений Родигиной и Гомельского [90].

Измерения энтальпии твердой BeO в интервале от 298 до 1200°K проведены Виктором и Дугласом [91]; их уравнение

$$H_T^\circ - H_{273}^\circ = 11,1084 + 7,1245 \cdot 10^{-4}T^2 + 8,4075 \cdot 10^5T^{-1} - 5,31245 \cdot 10^7T^{-2} - 5453,21.$$

Кандыбой и др.^{1,2} была определена энтальпия окиси бериллия при температурах выше 1200°K . Температурный интервал измерений в работе² составлял от 1169 до 2142°K , а в работе¹ — от 1208 до 2645°K . Значения теплосодержания, полученные в¹, имеют разброс $\sim 0,6\%$ до 2300°K и $\sim 2-3\%$ при $2377-2645^\circ \text{K}$.

Гринбаум и сотрудники [87] провели калориметрические измерения энтальпии твердой BeO чистотой 99,5% в интервале 2270— 2525°K (табл. 261). Температуру определяли оптическим пиро-

Таблица 261

ЭНТАЛЬПИЯ BeO (тв) [89], ккал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$
2273	20 569	2348	19 741	2433	23 040
2283	21 488	2373	22 047	2433	21 581
2293	20 640	2378	21 234	2443	20 602
2313	20 528	2383	20 957	2473	23 612
2323	21 307	2383	21 069	2473	23 111
2323	21 291	2393	21 314	2513	23 621
2348	20 866	2433	23 428	2523	24 309
				2523	23 951

метром с точностью $\pm 20^\circ$. Погрешность исследования не позволяла наблюдать фазовый переход в этом температурном интервале. Их уравнение

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -11322 + 13,85T (\pm 875 \text{ ккал/моль}).$$

Значения теплосодержания твердой окиси бериллия, рекомендуемые Келли [57], приведены в табл. 262.

Данные таблицы охвачены уравнением [57]

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8,45T + 2,00 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,17 \cdot 10^5T^{-1} - 3760, (\pm 3\%, 298 - 1200^\circ\text{K}).$$

¹ Кандыба В. В. и др. Теплоемкость Al_2O_3 , SiO_2 и BeO в интервале температур 298— 2500°K . Отчет ХГИМИП. Харьков, 1956.

² Кандыба В. В. и др. Теплоемкость BeO , Be_2O_3 , Li_2O и BeF_2 в интервале температур 298— 2000°K . Отчет ХГИМИП. Харьков, 1955.

В справочнике [44] приводятся значения теплосодержания твердой, жидкой и газообразной окиси бериллия в широком интервале температур (см. табл. 256 и 257).

Э н т р о п и я. Изменение энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ с ростом температуры показано в табл. 263 [57]. Стандартная величина энтропии для BeO (тв) $3,37 \pm 0,02$, для BeO (г) $47,2 \pm 0,1$ кал/(моль·град) [42,

Таблица 262
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОЙ ОКИСИ
БЕРИЛЛИЯ [57], кал/моль

T, °K	$H_T - H_{298}$	T, °K	$H_T - H_{298}$
400	730	900	5830
500	1580	1000	7010
600	2540	1100	8240
700	3600		
800	4700	1200	9510

Таблица 263
ЭНТРОПИЯ BeO (тв) [57],
кал/(моль·град)

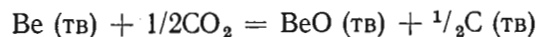
T, °K	$S_T - S_{298}$	T, °K	$S_T - S_{298}$
400	2,09	900	10,16
500	3,98	1000	11,40
600	5,73	1100	12,58
700	7,36	1200	13,68
800	8,83		

49]. Для жидкого вещества $S^\circ = 34,3$ кал/(моль·град) при 2821° K [49]. Энтропия BeO в трех агрегатных состояниях в широком температурном интервале представлена в табл. 256 и 257 [44].

Ф у н к ц и я Φ'' (см. табл. 256 и 257).

Теплота и изобарный потенциал образования BeO

Теплота образования (табл. 264). В работах [94, 96, 99, 100] измерены теплоты сгорания бериллия в кислороде и из них вычислены величины $\Delta H^\circ f$. Точность этих величин понижена из-за недостаточной чистоты исходного бериллия, неполного его сгорания и присутствия посторонних веществ, облегчающих горение. В работах [95, 98, 107] значения теплоты образования окиси бериллия рассчитаны из теплот ее растворения в плавиковой кислоте. Смирнов и Чукреев [102] определили теплоту образования BeO (тв) из э. д. с. гальванического элемента, в котором протекала реакция



при 955—1313° K. Неточность полученного ими значения $\Delta H^\circ f_{298}$, по-видимому, обусловлена побочными реакциями образования окиси углерода. Наиболее точным значением теплоты образования Гурвич и сотрудники [49] считали значение, определенное Косгровым и Снайдером [101] методом полного сжигания без добавок веществ, облегчающих горение. Именно это значение $\Delta H^\circ f_{298} = -143,1 \pm \pm 1,0$ ккал/моль для BeO (тв) рекомендуется в справочнике [49] и в настоящем справочнике. Другие советские и зарубежные соста-

Таблица 264

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BeO, ккал/моль

$-\Delta H^\circ f_{298}$	Автор	Год	Литературный источник
<i>Твердая</i>			
135,9±0,9	Миленц и Вартенберг	1921	[94]
131,1	Копо и Филипс	1923	[95]
134,5	Мус и Парр	1924	[96]
120	Баландин	1926	[97]
140,15	Матиньон и Маршал	1926	[98]
145,4	Нейманн и др.	1934	[99]
147,0	Рот и др.	1938	[100]
143,1±1,0	Косгров и Снайдер	1953	[101]
141,1	Смирнов и Чукреев	1958	[102]
<i>Газообразная</i>			
-12,6	Бришке и др.	1949	[47, с. 466]
-30,5	Джонсон и др.	1959	[103]
0	О'Брайен и др.	1959	[104]
-11,8	Россини и др.	1961	[45]
11,0	М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц	1961	[105]
-30,2±3,1 -29,587±3* -31,0	Гурвич и др.	1962	[49]
	Сталл	1963	[106]

* При 0° K.

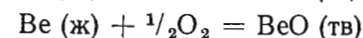
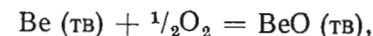
вители сводок термодинамических величин предлагают следующие значения $\Delta H^\circ f_{298}$ образования твердой BeO:

$$-138 [47, \text{с. 466}], -146 [50], -143,1 \pm 3,0 [28],$$

$$-143,1 \text{ ккал/моль } [105].$$

Теплоты образования твердого BeO при 298—2000° K ранее были рассчитаны в работе Кулина [108]. Значения теплот образования окиси бериллия в трех агрегатных состояниях, по современным данным [44], приведены в табл. 256 и 257.

И з о б а р н ы й п о т е н ц и а л о б р а з о в а н и я. Для кристаллической окиси бериллия Россини и др. [50] рекомендуют $\Delta G^\circ f_{298} = -139,0$ и для газообразной $\Delta G^\circ f_{298} = 5,7$ ккал/моль. Термодинамические потенциалы реакций в справочнике Кубашевского и Эванса [28]:



выражаются соответственно уравнениями

$$\Delta G^{\circ}_T = -143\,500 - 1,663T \lg T + 28,1 T, (\pm 10\,050 \text{ кал/моль}, 298-1557^{\circ} \text{ К});$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -146\,000 - 1,663T \lg T + 29,7 T, (\pm 12\,920 \text{ кал/моль}, 1557-2000^{\circ} \text{ К}).$$

Рассчитанные Сталлом [44] значения изобарного потенциала образования для твердого, жидкого и газообразного BeO приведены в табл. 256 и 257. Из них рассчитаны величины $\lg K_p$ для реакции образования BeO при соответствующих температурах.

§ 27. НИТРИД БЕРИЛЛИЯ Be_3N_2 ($M = 55,08$)

Кристаллическая структура. Нитрид бериллия Be_3N_2 обладает кубической решеткой, пространственная группа T_h , параметр решетки $a = 8,134 \text{ \AA}$ [5]. Согласно данным [28], Be_3N_2 имеет искаженную кубическую решетку типа CaF_2 с параметром $a = 8,13 \text{ \AA}$.

Экерлин и Рабенау [109] сообщают о фазовом переходе в Be_3N_2 , наблюдающемся при 1400° С . Высокотемпературная β -форма Be_3N_2 имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 2,835$ и $c = 9,673 \text{ к\AA}$.

Температура плавления. Бруннер¹ определил температуру плавления Be_3N_2 : $2200 \pm 40^{\circ} \text{ С}$. В справочниках рекомендуется 2470 [111, 112] и 2473° К [44].

Теплоемкость. Теплоемкость нитрида бериллия измеряли Сато [113] и Мозер [114]. Из их данных Келли [57] вывел линейное уравнение для теплоемкости Be_3N_2

$$C_p = 7,32 + 30,8 \cdot 10^{-3} T, (273-773^{\circ} \text{ К}).$$

Согласно Кубашевскому и Эвансу [28], погрешность этого уравнения 7%. Уравнение Брицке и др. [47, с. 978] для того же интервала температур

$$C_p = 13,88 + 22,0 \cdot 10^{-3} T + 4,0 \cdot 10^{-5} T^2 (\pm 3\%).$$

Наиболее надежным является уравнение Шика [112], полученное обработкой по методу Шомейта [115] данных [113] и [48]:

$$C_p = 18,510 + 10,377 \cdot 10^{-3} T - 45,390 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Теплоемкость Be_3N_2 в твердом и жидком состоянии, по данным Сталла [44], приведена в табл. 265.

Теплота плавления. Предполагая для энтропии плавления Be_3N_2 $2,5 \text{ э. е.}$, Шик [112] получил для теплоты плавления $30,875 \pm 3,700 \text{ ккал/моль}$.

¹ Brunner E. Dissert. Basel. 1915, S. 26.

Таблица 265

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА БЕРИЛЛИЯ Be_3N_2 , [44]
(АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ: ДО 2473° К — КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ,
ВЫШЕ 2473° К — ЖИДКИЙ)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T°	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
298	15,405	12,000	12,000	0	140,600	128,492	94,183
400	20,137	17,205	12,666	1,816	140,832	124,314	67,919
500	23,420	22,078	14,066	4,006	140,857	120,177	52,527
600	25,523	26,547	15,780	6,460	140,741	116,050	42,269
700	26,945	30,594	17,612	9,088	140,557	111,950	34,951
800	27,988	34,263	19,467	11,837	140,336	107,878	29,469
900	28,820	37,609	21,300	14,678	140,105	103,833	25,213
1000	29,534	40,686	23,087	17,597	139,880	99,815	21,814
1200	30,795	46,182	26,488	23,632	139,493	91,841	16,726
1400	31,979	51,018	29,654	29,910	139,191	83,925	13,101
1600	33,159	55,365	32,600	36,423	147,240	75,809	10,355
1800	34,360	59,339	35,354	43,175	146,353	66,932	8,126
2000	35,590	63,023	37,938	50,168	145,303	58,163	6,355
2200	36,850	66,474	40,378	57,413	144,080	49,507	4,918
2400	38,136	69,738	42,689	64,911	142,675	40,963	3,730
2600	38,490	85,324	55,923	76,441	310,249	34,175	2,873
2800	37,690	88,147	58,126	84,059	321,948	25,055	1,956
3000	36,890	90,720	60,215	91,517	319,263	3,939	0,287
3500	34,890	96,256	64,981	109,462	313,372	-48,126	-3,005
4000	32,890	100,785	69,183	126,407	308,780	-99,440	-5,433

Энтальпия. Значения энтальпии нитрида бериллия приводятся в справочниках [44; 47, с. 965; 57]. По данным Келли [57]:

$T, ^{\circ} \text{ К}$	400	500	600	700	800
$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}, \text{ кал/моль}$	1840	3930	6420	9200	12130

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 7,32T + 15,4 \cdot 10^{-3} T^2 - 3522, (\pm 5\%, 298-800^{\circ} \text{ К}).$$

Значения $H_T - H_{298}$ в широком интервале температур рассчитаны в справочнике Сталла [44] (см. табл. 265).

Энтропия. По оценке Келли [116], стандартная энтропия Be_3N_2 равна 12 э. е. Уикс и Блок [111] рекомендуют $S_{298}^{\circ} = 8,11 \text{ э. е.}$ В работе Дугласа и Пейна¹ получено $12,0 \pm 2,1 \text{ э. е.}$ Это же значение рекомендуется Сталлом [44] и Шиком [112]. Значения S_T в широком интервале температур рассчитаны в справочнике Сталла [44] (см. табл. 265).

Функция Φ° (см. табл. 265).

¹ Douglas T. B., Payne W. P. NBS Report № 7587, July 1, 1962, Washington.

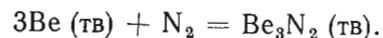
Теплота образования. Стандартная теплота образования Be_3N_2 , по данным различных авторов, приведена в табл. 266. Предпочтение следует отдать данным [44]. Соответствующие температурные величины для твердого и жидкого Be_3N_2 по тем же данным приведены в табл. 265.

Таблица 266
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Be_3N_2 , ккал/моль

$-\Delta H^\circ_f$	Год	Автор	Литературный источник
133,9 ± 0,65	1931	Нейман и др.	[118]
135,3	1934	» » »	[119]
134,7 ± 5,0	1941	Шнайдер и Штолл	[120]
134,7 ± 5,0	1942	» » Шмид	[121]
140,5 ± 1,5	1964	Ятес и др.	[122]
138,8			
136,0 ± 5,0	1965	Хёниг	[123]
132,0 ± 3,0	1966	Шик	[112]
Величины, рекомендованные в справочниках			
133,5	1936	Ландольт-Бернштейн	[124]
136,0	1952	Россини и др.	[50]
135,0 ± 5,0	1958	Кубашевский и Эванс	[28]
140,6	1960—1965	Сталл	[44]

Энтропия образования. Для энтропии образования соединения из элементов Келли [57] приводит значение $\Delta S^\circ_{298} = -40,6$ э. е.

Изобарный потенциал образования. Значения величины ΔG°_f при соответствующих температурах представлены в табл. 265 [44]. Для реакции

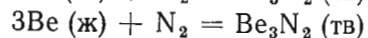
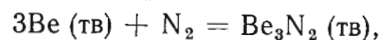


Келли [57] приводит уравнение температурной зависимости изобарного потенциала образования

$$\Delta G^\circ_T = -133500 + 40,6T,$$

из которого следует $\Delta G^\circ_{298} = -121\,400$ ккал/моль.

По данным Келлога [125], термодинамические потенциалы реакций



выражаются соответственно уравнениями

$$\Delta G^\circ_T = -135\,000 + 40,6T, (\pm 4775 \text{ ккал/моль}, 298-1556^\circ \text{ К});$$

$$\Delta G^\circ_T = -142\,100 + 45,8T, (\pm 8360 \text{ ккал/моль}, 1556-2300^\circ \text{ К}).$$

§ 28. СУЛЬФИД БЕРИЛЛИЯ BeS (M = 41,079)

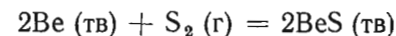
Кристаллическая структура. Ормонт [5] приводит следующие данные о структуре сульфида бериллия: кристаллическая решетка кубическая, ее тип C т/т (сфалерит), пространственная группа T_d^2 , параметр ячейки $a = 4,86 \text{ \AA}$.

Плотность. Плотность BeS , по данным Милайтнера и Штайнмеца [126], равна $2,36 \text{ г/см}^3$.

Энтропия. В результате приближенного расчета для стандартной энтропии BeS найдено: $9,3$ [127]; $7,4$ [128]; $8,4$ [129]. Последняя величина рекомендуется Кубашевским и Эвансом [28].

Теплота образования. Россини [50] со ссылкой на Фишера [130] рекомендует $\Delta H^\circ_f = -56,0 \pm 2,1$ ккал/моль; по данным [131, 132], $\Delta H^\circ_f = -71,0 \pm 2,0$ ккал/моль для твердого сульфида бериллия. Теплота образования газообразного BeS , по оценке О'Брайна и др. [104], $\Delta H^\circ_f = 20$ ккал/моль.

Изобарный потенциал образования. По расчетам Келлога [125], термодинамический потенциал реакции



выражается уравнением

$$\Delta G^\circ_T = -143\,800 - 3,45T \lg T + 54,3T, \\ (\pm 4780 \text{ ккал/моль}, 298-1556^\circ \text{ К}).$$

В работе [132] со ссылкой на Бруэра для BeS приводится

$$\Delta G^\circ_f = -65,0 \text{ ккал/моль}.$$

§ 29. ОДНОФТОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ BeF (г) ($M = 28,013$)

Термодинамические функции. Термодинамические функции BeF рассчитаны в справочниках Гурвича [49] и Сталла [44] в широком интервале температур и практически совпадают. В настоящем справочнике таблица термодинамических функций BeF приводится по справочнику Сталла, поскольку она включает в себя термодинамические величины (табл. 267).

Энергия диссоциации. Теплота и изобарный потенциал образования (табл. 268). Как видно из табл. 268, значения теплот образования BeF , приводимые в современной литературе, сильно различаются. Большое расхождение наблюдается также в величинах, рекомендуемых в двух основных справочниках: [49] и [44]. В справочнике [49] величина ΔH°_f была получена оценкой высоты потенциального барьера в молекуле BeF , по спектроскопическим данным. Значение, рекомендуемое Сталлом [44], основано на эффузионных данных Гринбаума и сотрудников [136] для реакции

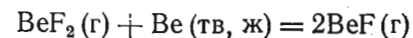


Таблица 267

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeF
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
	кал/(град·моль)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	-2,082	50,237	50,237	Неопределенность
100	6,954	41,515	55,394	-1,388	49,900	52,004	113,649
200	6,980	46,341	49,799	-0,692	49,692	54,204	59,228
298	7,140	49,152	49,152	0,000	49,678	56,431	41,363
300	7,144	49,196	49,152	0,013	49,678	56,473	41,138
400	7,431	51,289	49,436	0,741	49,775	58,724	32,084
500	7,726	52,980	49,981	1,500	49,924	60,946	26,638
600	7,977	54,411	50,603	2,285	50,096	63,134	22,995
700	8,177	55,657	51,238	3,093	50,286	65,292	20,384
800	8,333	56,759	51,860	3,919	50,488	67,423	18,418
900	8,456	57,748	52,460	4,759	50,703	69,526	16,882
1000	8,554	58,644	53,035	5,609	50,935	71,606	15,649
1200	8,694	60,217	54,104	7,335	51,457	75,692	13,785
1400	8,794	61,566	55,076	9,085	52,060	79,685	12,439
1600	8,866	62,745	55,963	10,851	52,606	83,507	11,406
1800	8,922	63,792	56,775	12,630	53,038	86,976	10,560
2000	8,967	64,735	57,525	14,419	53,585	90,384	9,876
2200	9,004	65,591	58,220	16,217	54,150	93,737	9,311
2400	9,037	66,376	58,867	18,021	54,734	97,035	8,836
2600	9,066	67,101	59,473	19,831	55,337	100,286	8,429
2800	9,092	67,773	60,042	21,647	55,987	102,383	7,991
3000	9,116	68,402	60,576	23,468	56,681	104,406	7,514

Таблица 268

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ И ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BeF (г)

D ₀ , эв	-ΔH [°] f ₂₉₈ ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
8,0±0,5	88,3	1958	Татевский и др.	[133]
—	26,1	1959	О'Брайн и др.	[104]
5±1	19,2	1962	Маргрейв	(см. [44])
5,5	30,7	1962	Гейдон	
6,2	46,8	1962	Манн *3	
6,7	58 *1	1962	Гильденбранд и др. *4	
6,8	60 *2			
—	48,3±1,89	1963	Гринбаум и др.	[136]
5,85±0,1	40,0±1,5	1966	Гильденбранд и др.	[137]
Справочные данные				
6,95	63,942±20	1962	Гурвич и др.	[49]
—	49,678±2,0	1965	Сталл	[44]

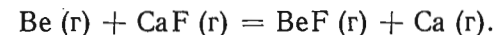
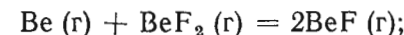
*1 Из давления пара в системе BeF₂-Al.

*2 Из давления пара в системе BeF₂-Be.

*3 Mann D. E. N. B. S. Prelimin. Rept. № 7587, July 1, 1962, p. 15.

*4 Hildenbrand D. L., Theard L. P., Potter N. D. Aeronutronic, Technical Report U-1606, March 15, 1962, p. 1.

и получено расчетом по III закону. В связи с этим ему следует отдать предпочтение. Близкое значение получено недавно Гильдебрандом и Мюрадом [137] (см. табл. 268) масс-спектрометрически из измерений тепловых эффектов реакций



В настоящее время следует рекомендовать величину Гильдебранда

$$\Delta H^{\circ}f_{298} = -40,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}.$$

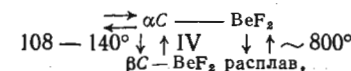
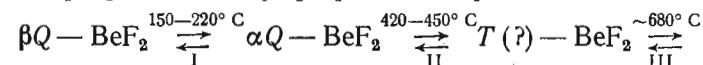
Для металлургических расчетов при различных температурах можно пользоваться значениями $\Delta H^{\circ}f_T$ и $\Delta G^{\circ}f_T$, рассчитанными в справочнике Сталла [44] и приведенными в табл. 267.

Также следует отдать предпочтение величине энергии диссоциации BeF, полученной Гильдебрандом.

§ 30. ДВУХФТОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ BeF₂ (M = 47,01)

Аллотропия, кристаллическая структура, плотность, температура плавления

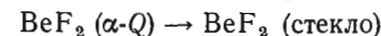
А л л о т р о п и я. Наиболее вероятна следующая цепь полиморфных превращений двухфтористого бериллия [49]:



где Q — гексагональная кварцеподобная форма, C — тетрагональная кристобалитоподобная и T — тридимитная кристаллическая форма, существование которой лишь предполагается. Эта схема построена на основании работ Новоселовой и Симонова [138, 139], Левиной и Калинина (см. [49]). Теплоты фазовых превращений I, II и IV соответственно равны 170, 236 и 1270 ккал/моль [140].

Как сообщают Тайлор и Гарднер [141], $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение двухфтористого бериллия происходит при 500°K и сопровождается тепловым эффектом 75 ккал/моль. Эта величина была получена из данных по энтальпии для кварцеподобного образца, обработанных по методу Шомейта [142]. Используя другой метод расчета, но те же данные, Фурукава и Рейлли [143] определили значение теплоты превращения 200 ккал/моль.

Стеклообразный дифторид бериллия самопроизвольно кристаллизуется в кварцевую модификацию при 500°K. Калориметрическим методом растворения тепловой эффект процесса



был найден равным 1125 ± 16 кал/моль при 298°K . При 273°K этот эффект составил 1128 ± 16 кал/моль*. Тайлор и Гарднер [141] методом петрографии не смогли обнаружить кристобалитную форму в интервале от 1090 до 1110°K .

Кристаллическая структура. Данные по кристаллической структуре BeF_2 приведены в табл. 269.

Таблица 269

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА BeF_2

Сингония, решетка	Параметры ячейки, Å		Литературный источник
	a	c	
Тетрагональная, типа кристобалита	6,60	6,74	[5; 10, с. 274]
Гексагональная, типа кварца . . .	$\begin{cases} 4,72 \\ 4,77 \end{cases}$	$\begin{cases} 5,18 \\ 5,24 \end{cases}$	[139]
Кубическая, типа кристобалита . .	6,78	—	[139]

Плотность. По данным Лебо [145], плотность двухфтористого бериллия при 15°C равна $2,01 \text{ г/см}^3$, по Билтцу и Ральфсу [146], $d^{25} = 1,986 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления (табл. 270). Из этого набора температур плавления Кубашевский и Эванс [28] рекомендуют 1073°K , Гурвич и сотрудники [49] 1076°K , Сталл [44] 815°K .

Таблица 270

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ BeF_2

$T_m, ^\circ \text{K}$	Год	Автор	Литературный источник
1073	1898/99	Лебо	[145, 147]
816 ± 5	1954	Рой и др.	[148]
1076	1954	Сенс и др.	[149]
1094	1958	Новоселова и др.	[150]
815 ± 3	1963	Гринбаум и др.	[151]
820 ± 5	1965	Гильденбранд и Тизрд	[152]

Давление насыщенного пара и температура кипения

Давление насыщенного пара. Измерения давления пара двухфтористого бериллия были проведены Сенсом и др. [149] методом потока, Новоселовой и др. [150] тем же методом, Хандамировой и др. [153] эффузионным методом, Гринбаумом и др. [151] методами торзионно-эффузионным и точки росы (табл. 271), Кантором [154] манометрическим методом (табл. 272), Хильденбрандом и Тизрдом [152] торзионным методом (табл. 273).

* Taylor A. R. J. NASA Accession № 65—14645, Rept. № AD-451711, Avial, CFSTI, 1964.

Таблица 271

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА BeF_2 , ПО [151], мм рт. ст.

$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^3$ эффузионный метод	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^3$ эффузионный метод	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^3$	
					эффузионный метод	метод точки росы
823	1,5	923	50	1004	620	—
834	2,5	924	56	1013	690	—
843	3,2	933	82	1023	1 060	—
853	5,9	943	101	1034	1 080	—
863	7,3	953	145	1043	1 220	—
874	10,2	963	200	1053 (ТВ)	1 730	—
883	13	973	210	1123 * (ж)	7 800	8 700
893	16	983	300	1148	12 000	11 600
903	24	993	440	1173	20 500	22 100
913	32	1002	560	1198	36 500	36 200

* Получено экстраполяцией.

Таблица 272

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКОГО BeF_2 , ПО [154], мм рт. ст.

$t, ^\circ \text{C}$	P	$t, ^\circ \text{C}$	P	$t, ^\circ \text{C}$	P
872,4	8,05	978,1	53,7	1038	133,4
896,7	13,0	982,4	57,2	1050	156,3
912,5	17,1			1061	182,9
917,6	19,2	1000	76,2	1070	210,9
936,9	26,5	1009	86,8	1081	245,8
		1024	108,6	1088	267,5
		1026	112,5	1099	305,2

Таблица 273

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКОГО BeF_2 , ат [152]

$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^5$	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^5$	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^5$	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^5$	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^5$	$T, ^\circ \text{K}$	$P \cdot 10^5$
821,1	0,161	875,9	1,12	902,6	2,70	853,1	0,454	892,2	1,91	911,3	3,67
823,0	0,169	879,1	1,34	903,5	2,86	863,6	0,728	894,1	2,00	912,3	3,56
832,6	0,234	880,2	1,27	904,8	3,12	868,2	0,848	896,9	2,28	920,5	4,64
840,0	0,281	886,0	1,52			871,4	0,933	897,4	2,46	921,1	4,99
842,8	0,340	886,4	1,58	907,4	3,40	872,4	1,050	901,8	2,59	928,7	6,62
844,6	0,378	886,6	1,72	910,6	3,47					941,6	10,0
849,7	0,438	890,5	1,82	911,0	3,74						

Для соответствующих температурных интервалов указанные авторы представили свои результаты в виде уравнений (P , мм рт. ст.): для BeF_2 (тв)

$$\lg P = -12385T^{-1} + 11,822, (1013-1076^\circ \text{K}) [149];$$

$$\lg P = -13\,762\,T^{-1} + 13,0411, (1040-1094^\circ \text{K}) [150]$$

$$\lg P = -12\,134\,T^{-1} + 11,596, (846-949,5^\circ \text{K}) [153];$$

для BeF_2 (ж)

$$\lg P = -12\,250\,T^{-1} - 5,03 \lg T + 26,70, (1076-1603^\circ \text{K}) [149],$$

$$\lg P = -10\,268\,T^{-1} + 9,9041, (1094-1275^\circ \text{K}) [150],$$

$$\lg P = -11\,125\,T^{-1} + 10,651, (1076-1141^\circ \text{K}) [153],$$

$$\lg P = -10\,967\,T^{-1} + 10,487, (1145-1372^\circ \text{K}) [154],$$

$$\lg P = -11555\,T^{-1} + 5,244, (820-940^\circ \text{K}) [152].$$

Температура кипения. Температуру кипения двухфтористого бериллия 1442°K определил Кантор [154] путем экстраполяции опытных данных по давлению пара. Согласно [150, 153], BeF_2 (ж) кипит соответственно при 1460 и 1432°K . В справочнике Сталла [44] принято 1450°K .

Теплоемкость, теплоты плавления, испарения и возгонки

Теплоемкость. Теплоемкость дифторида бериллия α -кварцевой модификации была измерена Тейлором и Гарднером [141] в интервале от 8 до 300°K в адиабатическом калориметре (табл. 274). Для расчета теплоемкости при температурах ниже 8°K был использован закон Дебая.

Таблица 274

СГЛАЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
МОЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BeF_2 [141].
кал/(моль·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
0	0	110	5,534	220	10,03
10	0,035	120	6,029	230	10,35
20	0,389	130	6,505	240	10,67
30	0,940	140	6,961	250	10,98
40	1,537	150	7,393	260	11,29
50	2,132	160	7,811	270	11,58
60	2,731	170	8,215	273,15	11,68
70	3,325	180	8,605	280	11,88
80	3,912	190	8,979	290	12,16
90	4,485	200	9,341	298,15	12,39
100	5,016	210	9,689	300	12,44

Теплоемкость BeF_2 выше 300°K была вычислена из опытных данных по энтальпии, полученных с помощью ледяного калориметра при $300-1200^\circ \text{K}$ на образцах кварцевой и стеклообразной форм. Сглаженные значения молярной теплоемкости приведены в табл. 275.

Таблица 275

МОЛЯНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО BeF_2 .
кал/(моль·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
298,15	12,33	525	15,45	800	17,86
300	12,38	550	15,67	825 β (тв)	18,08
325	13,03	575	15,89	825 (ж)	18,58
350	13,68	600	16,11	850	18,85
375	14,34	625	16,33	900	19,40
400	14,99	650	16,55	950	19,95
425	15,65	675	16,77	1000	20,50
450	16,30	700	16,99	1050	21,05
475	16,96	725	17,21	1100	21,60
500 α	17,61	750	17,42	1125	22,15
500 β	15,23	775	17,64	1200	22,70

Тейлор и др. [141] приводят следующие уравнения зависимости теплоемкости вещества от температуры:

для BeF_2 (кр)

$$C_p = 10,31 + 1,003 \cdot 10^{-3} T, (298-1070^\circ \text{K}) [155],$$

$$C_p = 11,98 + 8,12 \cdot 10^{-3} T - 2,13 \cdot 10^{-5} T^{-2}, (\pm 5\%, 298-1076^\circ \text{K}) [49];$$

для стеклоподобного BeF_2

$$C_p = 12,21 + 9,14 \cdot 10^{-3} T - 2,70 \cdot 10^{-5} T^{-2}, (273-500^\circ \text{K});$$

для BeF_2 (тв) α -кварцевой формы

$$C_p = 4,473 + 26,26 \cdot 10^{-3} T + 2,30 T^{-2}, (273-500^\circ \text{K});$$

для BeF_2 (тв) β -кварцевой формы

$$C_p = 10,48 + 8,78 \cdot 10^{-3} T, (500-825^\circ \text{K}) [141];$$

для BeF_2 (ж)

$$C_p = 19,03, (1070-2500^\circ \text{K}) [155],$$

$$C_p = 23,00, (1076-2300^\circ \text{K}) [49],$$

$$C_p = 9,503 + 11,0 \cdot 10^{-3} T, (825-1200^\circ \text{K}) [141];$$

для BeF_2 (г)

$$C_p = 15,0 \text{ кал/(моль·град)}, (1600-2500^\circ \text{K}) [10, \text{с. } 70].$$

Теплоемкость BeF_2 в трех агрегатных состояниях, по данным справочника Сталла [44], представлена в табл. 276 и 277.

Теплота превращения. Данные о теплоте превращения приведены на с. 242.

Теплота плавления. Согласно Сенсу с сотрудниками [149], теплота плавления BeF_2 равна 5,7 ккал/моль. Она рассчитана на основании значений теплот возгонки и испарения, полученных из данных по давлению насыщенного пара твердого и жидкого BeF_2 . Подобный же расчет ΔH_m на основе данных [150, 153] приводит к значению 4 ± 1 ккал/моль, которое принято в справочнике Гурвича и др. [49]. Блауер и Гринбаум [156] нашли для теплоты плавления величину $1,0 \pm 0,79$ ккал/моль.

Теплота испарения. Значения теплоты испарения BeF_2 , по данным ряда авторов, приведены в табл. 278.

Теплота возгонки. Данные по теплотам сублимации BeF_2 приведены в табл. 279. В справочнике [49] принято $\Delta H_s = 54,8 \pm 1,5$ ккал/моль при 0°K .

Таблица 276

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeF_2 [44]
(АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ: ДО 815°K — КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ,
 815 — 1450°K — ЖИДКИЙ, ВЫШЕ 1450°K — ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ;
 $\alpha \rightarrow \beta$ -ПЕРЕХОД ПРИ 501°K)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	—2,024	241,746	241,746	Неопределенность
100	5,018	3,527	21,577	—1,805	242,232	238,502	521,221
200	9,340	8,430	13,790	—1,072	242,337	234,712	256,469
298	12,375	12,752	12,752	0,000	242,300	230,978	169,303
300	12,437	12,829	12,752	0,023	242,298	230,908	168,208
400	15,000	16,791	13,275	1,406	242,124	227,133	124,094
500	16,460	20,317	14,338	2,989	241,852	223,416	97,650
600	16,040	23,385	15,613	4,663	241,552	219,767	80,046
700	16,930	25,920	16,907	6,309	241,329	216,153	67,483
800	18,160	28,258	18,181	8,061	241,038	212,576	58,070
900	21,000	33,130	21,193	10,743	238,475	209,257	50,812
1000	21,000	35,342	22,500	12,843	237,900	206,043	45,028
1100	21,000	37,344	23,760	14,943	237,356	202,883	40,307
1200	21,000	39,171	24,969	17,043	236,842	199,772	36,382
1300	21,000	40,852	26,127	19,143	236,357	196,702	33,067
1400	21,000	42,408	27,235	21,243	235,900	193,670	30,232

Таблица 277

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeF_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ТРЕХАТОМНОГО ГАЗА [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
	кал/(моль град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	-2,651	187,573	187,573	Неопределенность
100	7,828	44,343	63,718	-1,938	187,565	187,916	410,671
200	9,940	50,468	55,676	-1,042	187,507	188,289	205,743
298	11,180	54,689	54,689	0,000	187,500	188,681	138,300
300	11,198	54,758	54,689	0,021	187,500	188,689	137,453
400	12,014	58,098	55,138	1,184	187,546	189,078	103,303
500	12,611	60,846	56,013	2,416	187,625	189,453	82,806
600	13,064	63,187	57,019	3,701	187,714	189,810	69,135
700	13,411	65,228	58,049	5,026	187,812	190,152	59,365
800	13,677	67,037	59,061	6,381	187,918	190,480	52,034
900	13,883	68,661	60,039	7,759	188,033	190,793	46,329
1000	14,045	70,132	60,976	9,156	188,161	191,093	41,761
1200	14,275	72,715	62,723	11,989	188,470	191,651	34,903
1400	14,427	74,927	64,313	14,861	188,856	192,152	29,995
1600	14,530	76,861	65,763	17,757	192,085	192,514	26,295
1800	14,604	78,577	67,093	20,671	192,402	192,549	23,378
2000	14,659	80,118	68,320	23,597	192,738	192,547	21,039
2200	14,700	81,518	69,457	26,533	193,096	192,512	19,123
2400	14,731	82,798	70,516	29,477	193,476	192,440	17,523
2600	14,756	83,978	71,507	32,426	193,883	192,337	16,167
2800	14,776	85,073	72,437	35,379	265,341	191,095	14,915
3000	14,792	86,093	73,314	38,336	265,289	185,794	13,534

Таблица 278

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ BeF_2 , ккал/моль

$T, ^\circ \text{K}$	ΔH_m	Год	Автор	Литературный источник
1076—1141	52,2	1954	Сенс и др.	[149]
1094—1275	$46,98 \pm 0,65$	1958	Новоселова и др.	[150]
$T_{пл}$	$\left\{ \begin{array}{l} 50,91^* \\ 48,0^{**} \end{array} \right\}$	1962	Гурвич и др.	[49]
823—1223	$53,4 \pm 0,26$	1963	Гринбаум и др.	[151]
298	57,2	1965	Блауер и Гринбаум	[156]
1023	$53,4 \pm 0,31$			

* Вычислено из данных [149, 157].

** Вычислено из данных [150, 151].

Таблица 279

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ДВУХФТОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ, ккал/моль

T, °K	ΔH_s	Год	Автор	Литературный источник
1016—1241	50,88	1954	Сенс и др.	[149]
794	63,00	1956	Новоселова	[158]
1075—1294	50,10	1958	Сенс	[157]
0	60,74	1959	Хандамирова и др.	[153]
989	58,27			
0	$54,6 \pm 0,3^{*1}$	1962	Гурвич и др.	[49]
0	$54,5 \pm 0,3^{*2}$			
0	$55,2 \pm 0,2^{*3}$			
755	$55,4 \pm 0,53$	1963	Ефименко	[159]
298	$58,1 \pm 0,7$	1965	Блауер и Гринбаум	[156]
750	$56,7 \pm 0,7$			
298	$55,3 \pm 1,0$	1965	Гильденбранд и Тиэрд	[152]

*¹ Вычислено из данных [149].*² Вычислено из данных [150].*³ Вычислено из данных [153].Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Энтальпию стеклообразного двухфтористого бериллия измеряли Родигина и Гомельский [90] (373–971° K) и Кандыба с сотрудниками (см. с. 233) (477–1375° K). Систематическое расхождение между данными этих авторов, приблизительно равное 5%, вероятно, вызвано различием фазового состояния образцов BeF_2 . Измерение энтальпии двухфтористого бериллия кварцевой и стеклообразной формы были проведены Тейлором и Гарднером [141] в интервале от 300 до 1200° K с шагом примерно 30°. Результаты опытов при 300–500° K для стеклоподобного образца приведены в табл. 280, сглаженные значения $H_T - H_{273}$ даны в табл. 281.

Таблица 280

ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО BeF_2 [141], ккал/моль

T, °K	$H_T - H_{273}$	T, °K	$H_T - H_{273}$
320,0	559	406,2	1712
321,9	580	406,3	1713
347,9	907	438,4	2186
348,1	914	473,1	2705
375,4	1289		

Таблица 281

СГЛАЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО BeF_2 [141], ккал/моль

T, °K	$H_T - H_{273}$	T, °K	$H_T - H_{273}$
298,15	290	400	1625
300	310	425	1985
325	615	450	2355
350	940	475	2735
375	1275	500	3125

Табл. 282 иллюстрирует сглаженные значения энтальпии и некоторых других термодинамических функций двухфтористого бериллия α -кварцевой формы [141].

Таблица 282

СГЛАЖЕННЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BeF_2 [141]

T, °K	$H_T - H_{273}$ ккал/моль	C_p ккал/(моль·град)	S°, э. е.	$\frac{H^\circ - H_0^\circ}{T}$ ккал/(моль·град)	$\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ ккал/(моль·град)
298,15	300	12,33	12,75	6,79	5,96
300	325	12,38	12,83	6,83	6,00
325	640	13,03	13,84	7,27	6,57
350	975	13,68	14,83	7,71	7,12
375	1 325	14,34	15,80	8,13	7,67
400	1 690	14,99	16,75	8,53	8,22
425	2 075	15,65	17,67	8,94	8,73
450	2 475	16,30	18,59	9,33	9,26
475	2 890	16,96	19,49	9,71	9,78
500 (α)	3 320	17,61	20,37	10,09	10,28
500 (β)	3 395	15,23	20,52	10,24	10,28
525	3 775	15,45	21,27	10,47	10,80
550	4 165	15,67	21,99	10,71	11,28
575	4 560	15,89	22,69	10,93	11,76
600	4 960	16,11	23,38	11,14	12,24
625	5 365	16,33	24,04	11,34	12,70
650	5 775	16,55	24,68	11,54	13,14
675	6 190	16,77	25,31	11,72	13,59
700	6 615	16,99	25,92	11,91	14,01
725	7 040	17,21	26,52	12,09	14,43
750	7 475	17,42	27,11	12,26	14,85
775	7 915	17,64	27,69	12,44	15,25
800	8 355	17,86	28,25	12,60	15,65
825 (β)	8 805	18,08	28,80	12,76	16,04
825 (α)	9 940	18,58	30,18	14,14	16,04
850	10 410	18,85	30,74	14,27	16,47
900	11 365	19,40	31,83	14,54	17,29
950	12 350	19,95	32,90	14,81	18,09
1000	13 360	20,50	33,93	15,08	18,85
1050	14 400	21,05	34,95	15,36	19,59
1100	15 465	21,60	35,94	15,63	20,31
1150	16 560	22,15	36,91	15,90	21,01
1200	17 680	22,70	37,86	16,17	21,69

Тайлор и Гарднер [141] вывели из своих данных по энтальпии следующие уравнения:
для BeF_2 стеклообразной формы

$$H_T - H_{273}^\circ = -4663 + 12,21T + 4,57 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,70 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$(\pm 5 \text{ ккал/моль, } 273 - 500^\circ \text{K}),$$

для α -кварцевого BeF_2

$$H_T^\circ - H_{273}^\circ = -2193 + 4,473T + 13,13 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,30 \cdot 10^3 T^{-1},$$

$$(\pm 7 \text{ кал/моль}, 273 - 500^\circ\text{K}),$$

для β -кварцевого BeF_2

$$H_T^\circ - H_{273}^\circ = -3125 + 10,84T + 4,39 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$(\pm 7 \text{ кал/моль}, 500 - 825^\circ\text{K}),$$

для жидкого вещества

$$H_T^\circ - H_{273}^\circ = -1643 + 9,503T + 5,50 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$(\pm 37 \text{ кал/моль}, 825 - 1200^\circ\text{K}).$$

Энтальпия $H_T - H_{298}$ кристаллического, жидкого и газообразного BeF_2 представлена в табл. 276 и 277.

Энтропия (табл. 283). Из приведенных в табл. 283 данных следует предпочесть величины Сталла [44]. Значения энтропии для твердого и газообразного BeF_2 в широком интервале температур рассчитаны Сталлом [44] (см. табл. 276 и 277) и Тайлором и Гарднером [141] (см. табл. 282 и 284). Как видно, величины в обеих работах достаточно близки.

Энтропия плавления. Энтропия плавления двухфтористого бериллия равна 3,7 [49] или 1,4 э. е. [141]. Последняя величина надежнее.

Таблица 283

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ДВУХФТОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ,
кал/(моль·град)

S_{298}°	Год	Автор	Литературный источник
Твердый			
10,8±0,5	1954	Карапетянц	[160]
13,7±4,0	1958	Кубашевский и Эванс	[28]
10,8±0,5	1962	Гурвич и др.	[49]
12,752	1960—1965	Сталл	[44]
Жидкий			
35,2 (1076° K)	1962	Гурвич и др.	[49]
Газообразный			
52,3	1957	Акишин и Спиридонов	[161]
52,3	1962	Гурвич и др.	[49]
52,4±0,3	1963	Гринбаум и др.	[162]
54,689	1960—1965	Сталл	[44]

Таблица 284

СГЛАЖЕННЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BeF_2 [141], кал/(моль·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_T°	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_T°
10	0,035	0,012	0,009	0,003	170	8,215	7,00	4,05	2,95
20	0,389	0,13	0,10	0,03	180	8,605	7,48	4,29	3,19
30	0,940	0,38	0,28	0,10	190	8,979	7,96	4,53	3,43
40	1,537	0,73	0,52	0,21	200	9,341	8,43	4,76	3,67
50	2,132	1,14	0,78	0,36	210	9,689	8,89	4,99	3,91
60	2,731	1,58	1,06	0,52	220	10,03	9,35	5,21	4,14
70	3,325	2,05	1,34	0,71	230	10,35	9,80	5,42	4,38
80	3,912	2,53	1,62	0,91	240	10,67	10,25	5,63	4,62
90	4,485	3,03	1,91	1,12	250	10,98	10,69	5,84	4,85
100	5,016	3,53	2,20	1,33	260	11,29	11,13	6,05	5,08
110	5,534	4,03	2,48	1,53	270	11,58	11,56	6,25	5,31
120	6,029	4,53	2,75	1,78	273,15	11,68	11,70	6,31	5,39
130	6,505	5,03	3,02	2,01	280	11,88	11,99	6,44	5,55
140	6,961	5,53	3,29	2,24	290	12,16	12,41	6,63	5,78
150	7,393	6,03	3,55	2,48	298,15	12,39	12,75	6,79	5,96
160	7,811	6,52	3,80	2,72	300	12,44	12,83	6,82	6,01

Энтропия испарения. Из данных по давлению пара BeF_2 Гринбаум и сотрудники [151] вычислили среднюю энтропию испарения в пределах от 550 до 950° C:

$$\Delta S_v = 38,7 \pm 0,6 \text{ кал/(моль·град)}.$$

Функции Φ' и Φ'' . Сглаженные значения функции Φ' и $\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ для кристаллического BeF_2 были рассчитаны Тайлором и Гарднером [141] из опытных значений теплоемкости (см. табл. 284). Значения приведенного потенциала Φ'' дифторида бериллия в трех агрегатных состояниях см. в табл. 276 и 277 [44].

Теплота и изобарный потенциал образования

Теплота образования. Результаты определения теплоты образования твердого и газообразного BeF_2 разными авторами собраны в табл. 285. Значения ΔH_f° , рекомендуемые для BeF_2 (тв) в ряде справочных изданий, равны: -227 ± 10 [28], $-241,2 \pm 0,8$ [49] и $-242,3$ ккал/моль [169], [44]; для BeF_2 (г): $-186,063$ [49] и $-187,5$ ккал/моль [44]. Значения теплоты образования кристаллического, жидкого и газообразного двухфтористого бериллия в широком интервале температур приведены в табл. 276 и 277. Эти данные рекомендуются для практического использования.

Изобарный потенциал образования. Значения величины ΔG_f для образования твердого, жидкого и газообраз-

Таблица 285

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХФТОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ, ккал/моль

$-\Delta H_{298}^{\circ}$	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый</i>			
240	1929	Бек	[163]
227±10	1950	Бруер	[164]
203	1954	Шишюкин	[165]
235	1956	Карапетьянц	[166]
241,2±0,8	1959	Колесов и др.	[167]
242,2±2,0	1965	Гильденбранд и Тиэрд	[152]
244,32±0,8	1969	Чарней и Армстронг	[89]
<i>Газообразный</i>			
178,5	1959	—	[104]
184,5	1961	—	[44]
191,3±2 191,2±0,4	1963	Гринбаум и др.	[136]
187,0±2,2 183,8±3 187,0±3	1965	Гильденбранд и Тиэрд	[152]

ного BeF_2 приведены в табл. 276 и 277. Келлог [125] рекомендует для соответствующих химических реакций следующие уравнения термодинамического потенциала (ккал/моль):

для $\text{Be (тв)} + \text{F}_2 = \text{BeF}_2 (\text{тв})$

$$\Delta G^{\circ} f_T = -229\,000 - 15,68 T \lg T + 84,0 T,$$

$$(\pm 8,12 \text{ ккал/моль}, 229 - 1070^{\circ} \text{ K});$$

для $\text{Be (тв)} + \text{F}_2 = \text{BeF}_2 (\text{ж})$

$$\Delta G^{\circ} f_T = -223\,000 - 14,95 T \lg T + 76,1 T,$$

$$(\pm 10,05 \text{ ккал/моль}, 1070 - 1556^{\circ} \text{ K});$$

для $\text{Be (ж)} + \text{F}_2 = \text{BeF}_2 (\text{ж})$,

$$\Delta G^{\circ} f_T = -169\,500 - 14,95 T \lg T +$$

$$+ 78,0 (\pm 10,05 \text{ ккал/моль}, 1556 - 1600^{\circ} \text{ K}).$$

Величины $\lg K_p$ реакции образования BeF_2 (тв, ж, г) при различных температурах приведены в табл. 276 и 277.

§ 31. ОДНОХЛОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ BeCl ($M = 44,47$)

Теплоемкость. По данным справочника Сталла [44], величины C_p газообразного BeCl приведены в табл. 286.

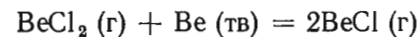
Энтальпия. В этой же таблице представлены значения для BeCl (г) при $0 - 3000^{\circ} \text{ K}$ [44].

Таблица 286

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНОГО BeCl [44]

$T, ^{\circ} \text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T°	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$	$\Delta H^{\circ} f$	$-\Delta G^{\circ} f$	$\lg K_p$
	кал/град·моль)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	-2,118	2,447	-2,447	Неопределенность
100	6,960	44,202	58,428	-1,423	2,782	-0,634	-1,758
200	7,139	49,059	52,664	-0,721	2,985	1,609	1,758
298	7,563	51,986	51,986	0,000	3,000	3,876	2,841
300	7,571	52,033	51,986	0,014	2,999	3,918	2,854
400	7,963	54,267	52,288	0,792	2,923	6,215	3,395
500	8,244	56,076	52,871	1,603	2,804	8,485	3,709
600	8,438	57,598	53,535	2,437	2,662	10,730	3,908
700	8,574	58,909	54,211	2,288	2,502	12,950	4,043
800	8,673	60,061	54,872	4,151	2,326	15,147	4,138
900	8,747	61,087	55,507	5,022	2,136	17,319	4,205
1000	8,804	62,011	56,112	5,900	1,926	19,470	4,225
1200	8,888	63,625	57,233	7,670	1,445	23,705	4,317
1400	8,947	64,999	58,247	9,453	0,877	27,853	4,348
1600	8,992	66,197	59,167	11,247	-2,535	31,835	4,348
1800	9,029	67,258	60,009	13,050	-3,033	35,468	4,306
2000	9,061	68,211	60,782	14,859	-3,549	39,044	4,266
2200	9,089	69,076	61,497	16,674	-4,081	42,569	4,229
2400	9,114	69,868	62,162	18,494	-4,632	46,041	4,192
2600	9,138	70,599	62,784	20,319	-5,203	49,469	4,158
2800	9,161	71,277	63,366	22,149	-5,768	51,744	4,039
3000	9,182	71,909	63,915	23,983	-6,324	49,949	3,639

Энтропия. Гринбаум и др. [59] изучали равновесие реакции



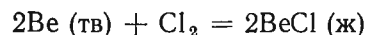
эффузионным методом. Энтропия S_{298}° газообразного BeCl , вычисленная из опытных данных, оказалась равной $53 \pm 2,3 \text{ кал/(град} \times \text{моль)}$. В другой работе Гринбаума [151] приводится $S_{298}^{\circ} = 51,2 \pm 1,2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$. Рекомендуемое значение S_{298}° равно $51,986 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$ [44]. Значения энтропии S_T° газообразного вещества даны в табл. 286.

Функция Φ° . Для BeCl (г) в табл. 286 приведены значения функции Φ° при $0 - 3000^{\circ} \text{ K}$ [44].

Теплота образования. Согласно различным источникам, теплота образования ΔH_{298}° газообразного BeCl равна 3,81

[103], $-26,1$ [104], $-48,3 \pm 1,9$ [151], $15 \pm 5^*$, $-2,0 \pm 0,8$ ккал/моль [59]. Справочники Гурвича и др. [49] и Сталла [44] соответственно рекомендуют $\Delta H_{298}^\circ = -3,898 \pm 2$ и $\Delta H_{298}^\circ = -3,0 \pm 3$ ккал/моль. Значения теплоты образования BeCl (г) при температурах выше и ниже комнатной иллюстрирует табл. 286. Энергия диссоциации газообразного BeCl $D_0 = 110 \pm 20$ ккал/моль [49].

Изобарный потенциал образования. Для реакций



термодинамические потенциалы (кал/моль) могут быть представлены соответственно следующими уравнениями:

$$\Delta G_T^\circ = -51000 + 7,8T, (700 - 900^\circ\text{K}) [171];$$

$$\Delta G_T^\circ = 13300 + 10,12T \lg T - 75,4, (\pm 20,1 \text{ ккал/моль}, 298 - 1556^\circ\text{K}) [125].$$

Значения изобарного потенциала образования монохлорида бериллия в газообразном состоянии из простых элементов приведены в табл. 286.

§ 32. ДВУХЛОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ BeCl_2 ($M = 79,927$)

Аллотропия, кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Аллотропия. У двуххлористого бериллия обнаружены три модификации [172]. Метастабильная α' -форма получается путем быстрого охлаждения расплава и при нагревании переходит в β' -форму, которая стабильна в интервале $250 - 340^\circ\text{C}$. При 340°C β' -модификация превращается в стабильную β -модификацию, а последняя при 405°C в α -модификацию. Температура плавления α -формы 425°C . Стабильная β -модификация получается посредством медленного охлаждения расплава, α' и α -формы могут быть идентичными. Точность температурных измерений составляет $\pm 5^\circ$. Температуру перехода BeCl_2 измеряли также Шмидт [173] (300°C) и Фарби с Уилкинсоном [174] ($\sim 335^\circ\text{C}$).

Кристаллическая структура. α' -, β' - и β -модификации BeCl_2 имеют соответственно орторомбическую объемноцентрированную типа SiS_2 , кубическую и объемноцентрированную

ромбическую кристаллические структуры [175]. По данным Ормонта [5], двуххлористый бериллий обладает кристаллической структурой типа SiS_2 , при которой цепочка атомов бериллия окружена атомами хлора. Размеры элементарной ячейки следующие: $a_0 = 9,86$; $b_0 = 5,36$ и $c_0 = 5,26$ Å.

Плотность. Плотность кристаллического BeCl_2 определялась авторами, указанными в табл. 287. Клемм [176] изучал плотность жидкого вещества в зависимости от температуры и опытные данные обобщил уравнением

$$d = 1,518 - 0,0011 (t - 416).$$

Таблица 287
ПЛОТНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BeCl_2 , г/см³

t , °C	d	Примечание	Год	Автор	Литературный источник
25	1,9895	Переплавленный	1922	Хёнигшмид и Биркенбах	[177]
23	1,8470	—	1923	Фрике и Шютцделлер	[178]
25	1,9010	Предварительно сублимированный	1925	Мессеркнехт и Бильтц	[179]

Температура плавления. Температура плавления BeCl_2 была измерена рядом исследователей (табл. 288). Бричке [47, с. 466], Кубашевский и Эванс [28], Гурвич и др. [49] рекомендуют соответственно следующие значения t_m : 405 , 410 и 405°C , причем последние авторы ссылаются на Россини [50]. В справочнике Сталла [44] приводится значение 397°C .

Таблица 288
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ BeCl_2

t , °C	Год	Автор	Литературный источник
400	1887	Хампе	[180]
440	1899	Лебо	[181]
400 ÷ 440	1904	Поллак	[182]
404	1926	Шмидт	[173, 183]
»	1929		
416 ± 2	1926	Клемм	[176]
399 ± 1	1960	Ферби и Уилкинсон	[174]
415	1965	Мак-Дональд и Деттинг	[175]
425	1960	Кувыркин с сотрудниками	[172]

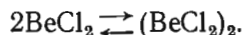
Давление насыщенного пара, температура кипения

Давление насыщенного пара. Впервые давление насыщенного пара твердого и жидкого двуххлористого бериллия в интервале $613 - 732,5^\circ\text{K}$ измеряли Ральфс и Фишер [184] статиче-

¹ Hildenbrand D. L., Theard L. P., Ju F. Philco Report, U-2352.

ским методом. Эти данные не очень надежны, поскольку пар BeCl_2 взаимодействует с кварцевыми стенками аппаратуры.

Измеряя плотность парообразного BeCl_2 , авторы [184] обнаружили димеризацию молекул по уравнению



Как показал Бревэр¹, главной составной частью газовой фазы при температуре кипения BeCl_2 является димер $(\text{BeCl}_2)_2$. Бахлер и Клемперер [186] подтвердили существование димера при 1000° С и давлении 1 ат и нашли, что он разлагается при температурах выше указанной. Масс-спектрометрически [187] была найдена концентрация $(\text{BeCl}_2)_2$ при 496—578° К, равная 0,5—1,5%; она согласуется с результатами работы [188]. По данным [189], при 472—490° К концентрация мономерных молекул BeCl_2 в паре составляет $98 \pm \pm 2\%$ (мол.) по оценке авторов, концентрация димерных молекул при T_m (680° К) составляет ~65% (мол.), а в точке кипения (755° К) 70% (мол.).

Для реакции



Гурвич и сотрудники [49], оценив величину $\Delta\Phi_T^\circ$ и используя значение константы равновесия $K_{p885} = 1,665$ [184], вывели приближенное уравнение

$$\lg K_p = 9,84 - \frac{8030}{T}$$

Давление насыщенного пара над твердым BeCl_2 при температуре 440—660° К определяли Гринбаум и сотрудники [188] эффузионным методом по потере массы и с помощью торсионных весов. Их данные, приведенные в табл. 289, охвачены уравнениями

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7200 + 90)}{T} + (6,51 \pm 0,20), (440 - 660^\circ \text{К}),$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7260 + 90)}{T} + (6,51 \pm 0,20), (471 - 510^\circ \text{К}).$$

Уравнения давления насыщенного пара (мм рт. ст.) над твердым и жидким BeCl_2 , рекомендуемые Кубашевским и Эвансом [28] на основании данных², имеют вид для BeCl_2 (тв)

$$\lg P = -\frac{7870}{T} - 5,03 \lg T + 27,15, (298 - 678^\circ \text{К});$$

для Be_2Cl_4 (тв)

$$\lg P = -\frac{8970}{T} - 7,65 \lg T + 37,0, (298 - 678^\circ \text{К});$$

Таблица 289

ДАВЛЕНИЕ ПАРА BeCl_2 (тв), мм рт. ст.

T, °К	P · 10 ³		T, °К	P · 10 ³		T, °К	P · 10 ³	
	по потере веса	торсионные веса		по потере веса	торсионные веса		по потере веса	торсионные веса
441	0,0929	—	495	4,54	—	518	16,5	—
468	0,765	—	497	7	—	534	70	—
471	—	0,76	499	6,75	—	537	52	—
477	1,65	—	501	—	5,97	544	123	—
478	1,65	—	503	6,78	—	551	164	—
482	—	1,58	507	10,2	—	559	281	—
483	2,40	—	508,5	—	10,2	565	292	—
485	2,77	—	510	20	—	570	466	—
491	4,76	2,92	510,5	—	11,6	574	577	—
494,5	—	3,97	514	15,1	—			

для BeCl_2 (ж)

$$\lg P = -\frac{7220}{T} - 5,03 \lg T + 26,28 (678 - 765^\circ \text{К}).$$

Температура кипения (табл. 290).

Таблица 290

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ BeCl_2

t, °С	Год	Автор	Литературный источник	t, °С	Год	Автор	Литературный источник
Измеренные значения				Рекомендуемые значения			
520	1884	Нильсон и Петерсон	[191]	492 *	1958	Кубашевский и Эванс	[28]
500	1904	Поллак	[182]	547	1961	Россини	[50]
520	1930	Спицын	[192]	487	1961—1965	Сталл	[44]
482,5	1960	Фарби и Уилкинсон	[174]				

* Для Be_2Cl_4 .

Теплоемкость, теплоты плавления, превращения, испарения и возгонки

Теплоемкость. Теплоемкость твердого, жидкого и газообразного двуххлористого бериллия представлена в табл. 291 и 292 [44]. Для твердого BeCl_2 Гурвич и др. [49] получили оценкой

¹ Brewer L. Met. Lab. Rept., CC-3455, 1946.

² British Standards Institution. Bomb calorimeter thermometers, B. S. S. № 791, London, 1938.

Таблица 291

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeCl_2 , ПО ДАННЫМ СТАЛЛА [44]
(АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ: ДО 670°K — КРИСТАЛЛ,
ПРИ 670 — 760°K — ЖИДКОСТЬ, ВЫШЕ 760°K — ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ)

$T, \text{ }^{\circ}\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^{\circ}-H_{298}^{\circ}$	$-\Delta H^{\circ}f_T$	$-\Delta G^{\circ}f_T$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
298	11,331	16,430	16,430	0	117 800	106 131	77,792
400	13,477	20,080	16,904	1270	117 821	102 139	55,803
500	14,784	23,242	17,862	2690	117 758	98 223	42,931
600 (тв)	15,588	26,012	18,995	4210	117 649	94 326	34,357
700 (ж)	19,420	33,567	24,318	6474	114 419	90 939	28,389
800 (г)	8,333	56,759	51,860	3919	50 488	67 423	18,418
900	8,456	57,748	52,460	4759	50 703	69 526	16,882
1000	8,554	58,644	53,035	5609	50 935	71 606	15,649

Таблица 292

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeCl_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ТРЕХАТОМНОГО ГАЗА, ПО [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ f_T$	$-\Delta G^\circ f_T$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	—2 597	86 235	86 235	Неопределенность
100	7,407	47,875	66,812	—1 894	86 243	86 498	189,033
200	9,706	53,709	58,901	—1 039	86 247	86 755	94,797
298	11,328	57,912	57,912	0	86 300	86 999	63,769
400	12,382	61,400	58,371	1 211	86 380	87 225	47,655
500	13,055	64,240	59,269	2 468	86 462	87 426	38,212
600	13,507	66,663	60,304	3 815	86 544	87 612	31,911
700	13,819	68,770	61,367	5 182	86 627	87 784	27,406
800	14,042	70,631	62,411	6 576	86 714	87 944	24,024
900	14,204	72,294	63,418	7 989	86 808	88 091	21,390
1000	14,326	73,798	64,382	9 416	86 915	88 229	19,282
1200	14,492	76,426	66,177	12 299	87 182	88 468	16,111
1400	14,597	78,668	67,805	15 208	87 527	88 656	13,839
1600	14,666	80,622	69,287	18 135	90 713	88 711	12,117
1800	14,715	82,352	70,645	21 073	90 986	88 444	10,738
2000	14,750	83,905	71,894	24 020	91 277	88 146	9,632
2200	14,776	85,312	73,051	26 973	91 588	87 819	8,724
2400	14,796	86,598	74,127	29 930	91 922	87 454	7,964
2600	14,812	87,783	75,133	32 891	92 282	87 072	7,319
2800	14,825	88,881	76,076	35 855	163 696	85 597	6,677
3000	14,835	89,905	76,964	38 821	163 601	79 972	5,826

$C_p = 17$ кал/(моль·град) при 298°K и $C_p = 21$ кал/(моль·град) при 678°K , на основании этих величин составлено линейное уравнение

$$C_p = 13,86 + 10,53 \cdot 10^{-3} T, (298 - 678^\circ \text{K}).$$

Теплоемкость жидкого BeCl_2 оценена равной 24 кал/(моль·град).

Мак-Дональд и Деттинг [193] измерили при помощи калориметра теплоемкость твердого (α' -, α - и β -форм) и жидкого дихлорида бериллия в интервалах от 13 до 304°K (α' -форма), от 298 до 676°K (β -форма) от 676 до 688°K (α -форма) и от 688 до 713°K (жидкий) (табл. 293). Авторы предполагают идентичность α' - и α -форм.

По данным Гласснера [155], теплоемкость твердого BeCl_2 равна

$$C_p = 14,3 + 2,01 \cdot 10^{-3} T, (298 - 678^\circ \text{K}),$$

для жидкого вещества

$$C_p = 19 \text{ кал/(моль·град)}, (678 - 1000^\circ \text{K}).$$

По данным [10, с. 86], теплоемкость BeCl_2 (г) равна

$$C_p = 15 \text{ кал/(моль·град)}, (820 - 2500^\circ \text{K}).$$

Теплота плавления. Из данных Фишера и Ральфа [184] по давлению насыщенного пара твердого и жидкого BeCl_2 Гурвич и сотрудники [49] рассчитали значение теплоты плавления BeCl_2 $\Delta H_m = 3 \pm 1$ ккал/моль при 678°K . Брицке и др. [47, с. 466] рекомендуют $3,0$ ккал/моль для BeCl_2 . Мак-Дональд и Деттинг [193] из калориметрических измерений энтальпии определили для α - BeCl_2 теплоту плавления, равную 2070 ± 60 ккал/моль при 688°K .

Теплота превращения. По экспериментальным данным Мак-Дональда и Деттинг [193], теплота $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода BeCl_2 при 676°K составляет 1490 ± 150 ккал/моль.

Теплота испарения. Согласно Россини [50], при температуре кипения $755,5^\circ \text{K}$ $\Delta H_v = 26,15$ ккал/моль.

Теплота возгонки. Рябчиков и Тихинский [187] масс-спектрометрически при 496 — 578°K определили значения теплоты сублимации BeCl_2 и Be_2Cl_4 по температурной зависимости интенсивности ионных токов: для BeCl_2 $\Delta H_s = 34 \pm 1$ и для Be_2Cl_4 $\Delta H_s = 44 \pm 1$ ккал/моль при 537°K . По данным Гринбаума и сотрудников [188], $\Delta H_{s298} = 33,1 \pm 0,5$, а при 440 — 660°K $\Delta H_s = 32,9 \pm 0,4$ ккал/моль. В справочнике Гурвича и др. [49] принято $\Delta H_{s0} = 33,0 \pm 1,5$ ккал/моль.

Таблица 293

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeCl_2 ПО ДАННЫМ МАК-ДОНАЛЬДА И ДЕТТИНГА [193]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$H_T - H_0$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	Φ_T'	$H_T - H_0$
	кал/(моль·град)					кал/(моль·град)			
	ккал/моль					ккал/моль			
$\alpha'\text{-BeCl}_2$ (тв)					45	3,138	1,546	0,469	48,5
13	0,476	0,162	0,040	1,6	50	3,647	1,904	0,595	65,4
15	0,611	0,241	0,062	2,7	55	4,137	2,274	0,770	84,9
20	1,114	0,489	0,136	7,1	60	4,606	2,654	0,875	106,8
25	1,605	0,790	0,236	13,9	70	5,496	3,433	1,185	157,4
30	2,130	1,129	0,356	23,2	80	6,259	4,217	1,515	216,2
35	2,689	1,499	0,493	35,2	90	6,951	4,995	1,858	282,3
40	3,217	1,893	0,643	50,0	100	7,595	5,761	2,210	355,1
45	3,718	2,301	0,804	67,3	110	8,202	6,514	2,567	434,1
50	4,202	2,717	0,975	87,1	120	8,771	7,252	2,927	519,0
55	4,691	3,141	1,152	109,4	130	9,344	7,977	3,288	609,6
60	5,144	3,569	1,336	134,0	140	9,857	8,688	3,648	705,6
70	5,968	4,425	1,716	189,6	150	10,33	9,385	4,008	806,6
80	6,747	5,273	2,108	253,2	160	10,78	10,07	4,365	912,1
90	7,541	6,109	2,506	324,3	170	11,21	10,73	4,720	1 022
100	8,045	6,925	2,907	401,8	180	11,62	11,38	5,072	1 136
110	8,619	7,719	3,309	485,1	190	12,02	12,02	5,421	1 254
120	9,189	8,494	3,709	574,2	200	12,38	12,65	5,767	1 377
130	9,740	9,251	4,106	668,9	210	12,73	13,26	6,110	1 502
140	10,26	9,992	4,500	768,9	220	13,03	13,86	6,448	1 631
150	10,76	10,72	4,891	874,0	230	13,22	14,45	6,782	1 763
160	11,24	11,43	5,277	984,1	240	13,60	15,02	7,115	1 897
170	11,68	12,12	5,659	1 099	250	13,86	15,58	7,442	2 035
180	12,07	12,80	6,037	1 218	260	14,11	16,13	7,766	2 175
190	12,46	13,46	6,411	1 340	270	13,34	16,67	8,086	2 317
200	12,80	14,11	6,780	1 466	273,15	14,41	16,83	8,186	2 362
210	13,14	14,74	7,144	1 596	280	14,56	17,19	8,402	2 461
220	13,46	15,36	7,504	1 729	290	14,76	17,71	8,714	2 605
230	13,74	15,97	7,859	1 865	298,15	14,92	18,12	8,965	2 729
240	14,01	16,56	8,209	2 004	300	14,96	18,21	9,022	2 756
250	14,28	17,14	8,554	2 145	350	15,76	20,58	10,51	3 525
260	14,55	17,70	8,895	2 290	400	16,42	22,79	11,90	4 330
270	14,81	18,26	9,232	2 436	450	16,96	24,69	13,22	5 166
273,15	14,89	18,42	9,336	2 484	500	17,40	26,50	14,46	6 024
280	15,06	18,80	9,564	2 586	550	17,78	28,18	15,63	6 904
290	15,31	19,33	9,891	2 738	600	18,12	29,74	16,74	7 801
298,15	15,50	19,76	10,16	2 863	650	18,44	31,20	17,80	8 715
300	15,54	19,85	10,22	2 892	676	18,60	31,93	18,33	9 197
310	15,76	20,37	10,53	3 048	$\alpha\text{-BeCl}_2$ (тв)				
$\beta\text{-BeCl}_2$ (тв)					676	19,39	34,13	18,33	10 678
13	0,209	0,064	0,011	0,7	680	19,41	34,25	18,42	10 764
15	0,300	0,101	0,020	1,2	684	19,42	34,36	18,51	10 842
20	0,600	0,226	0,055	3,4	688	19,44	34,47	18,60	10 920
25	1,008	0,401	0,106	7,4	BeCl_2 (ж)				
30	1,499	0,627	0,173	13,6	688	29,02	37,48	18,60	12 990
35	2,038	0,898	0,257	22,5	700	29,02	37,99	18,94	13 338
40	2,610	1,208	0,356	34,1	750	29,02	39,99	20,27	14 789

Энтальпия, энтропия, функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Энтальпия твердых α' -, α -, β - BeCl_2 и жидкого BeCl_2 была определена Мак-Дональдом и Деттингом [193], которые использовали в своей работе медный калориметр (см. табл. 293). Энтальпия двухлористого бериллия в трех агрегатных состояниях рассчитана в справочнике Сталла (табл. 291 и 292). Значение H_{298}° — $H_0^\circ = 2,9 \pm 0,2$ ккал/моль было получено Л. В. Гурвичем и сотрудниками [49] оценкой на основании данных по энтальпии для хлоридов бериллия, магния и кальция.

Энтропия. Энтропия BeCl_2 (тв, ж, г), определенная Мак-Дональдом и Деттингом [193] и рекомендуемая в справочнике Сталла [44], представлена соответственно в табл. 291—293. Оценочные значения S_{298}° твердого двухлористого бериллия равны $21,5 \pm 2,5$ [28] и $15,0 \pm 1,0$ кал/(моль·град) [49].

Последняя величина надежнее. В термодинамических таблицах Сталла [44] приводится $S_{298}^\circ = 16,43$ кал/(моль·град), основанное на опытных данных [193].

Энтропия жидкого BeCl_2 , оцененная в справочнике Сталла [44], составляет $S_{298}^\circ = 20,3$ э. е. При 678°K $S^\circ = 34,8$ кал/(моль·град) [49].

Ко и сотрудники [194] рассчитали энтропию газообразного Be_2Cl_4 по второму закону термодинамики и получили значение $92,5 \pm 1,0$ э. е. Значение $S_{298}^\circ = 57,9$ кал/(моль·град) для BeCl_2 (г) было рассчитано Гурвичем и др. [49]. В справочнике Сталла [44] дано $S_{298}^\circ = 57,912$ кал/(моль·град).

Энтропия испарения. Величину ΔS_p , равную $38,6$ кал/(моль·град) при температуре плавления BeCl_2 (405°C), дает Россини [50].

Энтропия возгонки. Энтропия возгонки BeCl_2 в точке плавления (405°C) равна $43,1$ кал/(моль·град) [59]. Величины ΔS_s , рассчитанные из давления насыщенного пара BeCl_2 , измеренного эффузионным методом Гринбаумом и сотрудниками [188], имеют следующие значения: $42,7 \pm 1,4$ э. е. при 520°K и $32,1$ э. е. при 298°K . Россини [50] для энтропии сублимации при температуре плавления BeCl_2 рекомендует $43,1$ кал/(моль·град).

Функции Φ' и Φ'' . Значения функции Φ' для BeCl_2 (тв, ж), по данным Мак-Дональда и Деттинга [193], приведены в табл. 293. Величины Φ_T' для BeCl_2 (тв, ж, г), согласно Сталлу [44], представлены в табл. 291 и 292.

Теплота и изобарный потенциал образования

Теплота образования. В табл. 294 собраны значения теплоты образования твердого и газообразного двухлористого бериллия при стандартных условиях, определенные разными авторами.

Таблица 294

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BeCl_2 , ккал/моль

$-\Delta H^\circ_f$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый</i>				
155	—	1904	Поллак	[182, 195]
$112,0 \pm 0,4$	Из теплоты сгорания Be в токе Cl_2	1921	Миленц и Вартенберг	[196]
112,6	—	1925 } 1926 }	Матиньон и Маршал	[197, 190]
115,35	—	1926	Матиньон и Маршал	[170]
109,2	Из теплоты сгорания Be (99%) в хлоре	1951	Симонсен	[168]
$118,03 \pm 0,56$	Из теплоты сгорания Be (99,4%) в токе хлора	1961	Джонсон и Гиллианд	[144]
$118,25 \pm 0,5$	Из теплоты растворения сублимированного BeCl_2 (50% α + 50% β -формы)	1962	Томпсон и др.	[135]
$117,1 \pm 0,4$	—	1964	Гросс и др.*	
<i>Газообразный</i>				
86,3	По третьему закону термодинамики	1964	Гринбаум и др.	[59]
$84,3 \pm 1,5$	Из данных по испарению BeCl_2	1967	Ко и др.	[194]

* Gross P. a. o. Fulmer Research Institute Limited, Report R. 163/SR, 1 Sept., 1964, Contract AF 61 (052)—447.

Рекомендуемые теплоты образования см. в табл. 295. Для металлургических расчетов можно использовать величину $\Delta H^\circ_f = -118,0 \pm 0,5$ ккал/моль.

Теплоты образования двухлористого бериллия в трех агрегатных состояниях при различных температурах, по данным [44], приведены в табл. 291, 292.

Энергия диссоциации. По данным [49], энергия диссоциации газообразного BeCl_2 $D_0 = 219,4 \pm 1,7$ ккал/моль.

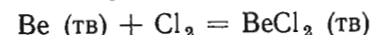
Изобарный потенциал образования. Величины ΔG°_f образования BeCl_2 (тв, ж, г) опубликованы в таблицах Сталла [44] (см. табл. 291 и 292). Газообразный двухлористый бериллий принят за идеальный газ. В работе Келлога [125] приведены

Таблица 295

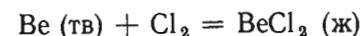
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ BeCl_2 , ккал/моль

$-\Delta H^\circ_f$	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый</i>			
112,6	1949	Бричке и др.	[47, с. 466]
112 ± 3	1958	Кубашевский и Эванс	[28]
112,3	1962	Россини	[50]
$118,03 \pm 0,56$	1962	Гурвич и др.	[49]
117,8	1960/65	Сталл	[44]
<i>Газообразный</i>			
83	1949	Бричке и др.	[47, с. 466]
84	1959	Джонсон и др. и О' Брайен и др.	[103, 104]
$85,351 \pm 1,6$	1962	Гурвич и др.	[49]
86,3	1960/65	Сталл	[44]

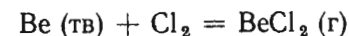
уравнения для термодинамического потенциала реакций образования твердого, жидкого и газообразного BeCl_2 :



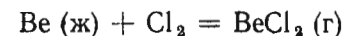
$$\Delta G^\circ_T = -111400 - 15,9T \lg T + 82,8T, \\ (\pm 3,11 \text{ ккал/моль, } 298-678^\circ \text{ K});$$



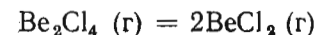
$$\Delta G^\circ_T = -108700 - 16,6T \lg T + 80,6T, \\ (\pm 4,07 \text{ ккал/моль, } 678-820^\circ \text{ K});$$



$$\Delta G^\circ_T = -75700 + 6,44T \lg T - 2645T, \\ (\pm 4,78 \text{ ккал/моль, } 820-1556^\circ \text{ K});$$



$$\Delta G^\circ_T = -78500 + 6,44T \lg T - 24,7T, \\ (\pm 7,175 \text{ ккал/моль, } 1556-2000^\circ \text{ K});$$



$$\Delta G^\circ_T = 29400 + 11,0T \lg T - 66,0T (\pm 3,11 \text{ ккал/моль, } 400-1200^\circ \text{ K}).$$

Значения $\lg K_p$ для реакций образования твердого, жидкого и газообразного BeCl_2 даны в табл. 291 и 292.

§ 33. ДВУХБРОМИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ BeBr_2 ($M = 168,820$)

Кристаллическая структура. Двухбромистый бериллий в обычных условиях представляет собой белые иглы. По данным Билтца и Кеннеке [134], он имеет молекулярную решетку.

Плотность. Согласно Мессеркнехту и Билтцу [179], плотность BeBr_2 при 25°C равна $3,465 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. Сведения о температуре плавления BeBr_2 приводятся в работах Карнелли [117] (601°C) и Лебо [181] (490°C). Сейчас общепринятым значением является 488°C [28, 44, 50]. Be_2Br_4 плавится при 488°C [28].

Давление насыщенного пара. По данным Кубашевского и Эванса [28], а также [44], давление насыщенного пара двухбромистого бериллия подчиняется следующим уравнениям (P , мм рт. ст.):

для Be_2Br_4 (тв)

$$\lg P = -\frac{8320}{T} - 7,65 \lg T + 35,9, (298 - T_s, ^\circ \text{K});$$

для BeBr_2 (тв)

$$\lg P = -\frac{7650}{T} - 5,03 \lg T + 27,15, (298 - 761^\circ \text{K});$$

для BeBr_2 (ж)

$$\lg P = -\frac{6570}{T} - 5,03 \lg T - 25,61, (761 - 803^\circ \text{K}).$$

Температура кипения. По данным справочников [28, 44, 125], $T_b = 803^\circ \text{K}$.

Температура возгонки. Как сообщает Лебо [181], возгонка двухбромистого бериллия наступает вблизи точки плавления 763°K . Эверест [13] приводит более низкое значение температуры возгонки, а именно 678°K .

Теплоемкость. Наиболее полные данные по теплоемкости BeBr_2 собраны в таблицах Сталла [44] (табл. 296). Принято, что BeBr_2 до 761°K — кристаллический, при 761 – 800°K — жидкий и выше 800°K — идеальный газ.

Теплота плавления. Кубашевский и Эванс [28] рекомендуют $\Delta H_m = 4,5 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}$ для BeBr_2 и $\Delta H_m = 9,1 \text{ ккал/моль}$ для Be_2Br_4 при 761°K . Сталл [44] приводит для BeBr_2 то же значение теплоты плавления.

Теплота испарения. Значение теплоты испарения BeBr_2 при температуре кипения (800°K) составляет $22,0 \pm 3,11 \text{ ккал/моль}$ [28, 44].

Теплота возгонки. Величины ΔH_s , приведенные в справочнике Россини [50]: $29,2$ при 678°K , $27,4$ при 761°K для BeBr_2 ; $13,2 \text{ ккал/моль}$ при 761°K для Be_2Br_4 . Кубашевский и Эванс [28] рекомендуют для Be_2Br_4 значение теплоты сублимации, равное $27,0 \text{ ккал/моль}$ при 761°K .

Таблица 296

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeBr_2 [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
298	17,300	24,000	24,000	0,000	88,400	84,028	61,591
400	19,500	29,391	24,706	1,874	95,245	81,096	44,307
500	20,800	33,892	26,105	3,891	94,613	77,631	33,931
600	21,600	37,762	27,733	6,017	93,919	74,299	27,062
700 (ТВ)	22,100	41,131	29,412	8,203	93,198	71,086	22,193
800 (Ж)	22,500	50,404	36,289	11,292	87,950	68,506	18,714
900 (Г)	15,486	78,338	68,369	8,972	65,921	67,581	16,410
1000	15,559	79,973	69,449	10,524	65,909	67,765	14,809
1200	15,657	82,819	71,447	13,646	65,945	68,135	12,408
1400	15,719	85,238	73,249	16,785	66,065	68,491	10,691
1600	15,760	87,340	74,882	19,993	69,933	68,746	9,390
1800	15,788	89,198	76,371	23,088	69,090	68,708	8,342
2000	15,809	90,862	77,738	26,247	69,168	68,662	7,503
2200	15,824	92,370	79,001	29,411	69,265	68,607	6,816
2400	15,836	93,747	80,173	32,577	69,385	68,538	6,241
2600	15,845	95,015	81,261	35,745	69,528	68,462	5,754
2800	15,852	96,189	82,281	38,914	140,722	67,267	5,250
3000	15,854	97,283	83,255	42,085	140,400	62,031	4,519

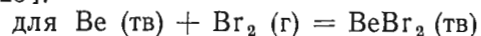
Энтальпия, энтропия и функция Φ'' дибромиды бериллия в трех агрегатных состояниях приведены в табл. 296. Стандартное значение S_{298}° твердого BeBr_2 лежит в пределах $24,0$ – $29,0 \text{ кал/(моль·град)}$ [10, 44, 111, 125]. Разброс значений энтропии возможен из-за возгонки BeBr_2 (тв). Стандартные энтропии S_{298}° жидкого и газообразного BeBr_2 соответственно равны $28,2$ и $62,0 \text{ э. е.}$ [44].

Теплота образования. Из теплоты растворения BeBr_2 в HCl Билтц и Мессеркнехт [110] определили теплоту образования BeBr_2 (тв) при 298°K , равную $-90,3 \text{ ккал/моль}$.

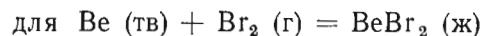
Рекомендуемые значения $\Delta H^\circ f_{298}$ равны $-88,4$ [50], $-78,6 \pm 3,11$ [125], $-79,4 \pm 5$ [28] и $-88,4 \text{ ккал/моль}$ [44]. Табл. 296 содержит значения теплот образования дибромиды в трех агрегатных состояниях [44]. По данным [44], $\Delta H^\circ f_{298} = -84,7 \text{ ккал/моль}$ для BeBr_2 (ж) и $\Delta H^\circ f_{298} = -58,9 \text{ ккал/моль}$ для BeBr_2 (г).

Изобарный потенциал образования. Величины $\Delta G^\circ f$ образования BeBr_2 (тв, ж, г) в широком интервале температур приведены в табл. 296. Термодинамические потенциалы реакций образования твердого, жидкого и газообразного дибромиды

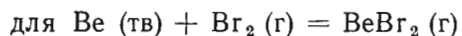
бериллия описываются уравнениями, рекомендуемыми Келлогом [125]:



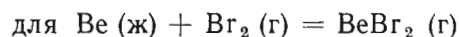
$$\Delta G^\circ f_T = -87\,600 - 15,2T \lg T + 82,4T, (\pm 4,78 \text{ ккал/моль}, 298-761^\circ \text{ К});$$



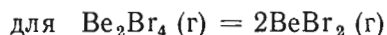
$$\Delta G^\circ f_T = -83750 - 16,6 T \lg T + 79,25T, (\pm 5,975 \text{ ккал/моль}, 761-800^\circ \text{ К});$$



$$\Delta G^\circ f_T = -53\,700 + 6,425T \lg T - 27T, (\pm 10 \text{ ккал/моль}, 800-1556^\circ \text{ К});$$



$$\Delta G^\circ f_T = -56500 + 6,425T \lg T - 23,4T, (\pm 10 \text{ ккал/моль}, 1556-2000^\circ \text{ К});$$



$$\Delta G^\circ f_T = -32\,100 + 11,0T \lg T - 71,0T, (\pm 3,11 \text{ ккал/моль}, 400-1200^\circ \text{ К}).$$

Константа равновесия реакции образования. Значения $\lg K_p$ реакций образования твердого, жидкого и газообразного BeBr_2 приводятся в термодинамических таблицах Сталла [44] (см. табл. 296).

§ 34. ДВУХИОДИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ BeI_2 ($M = 262,821$)

Аллотропия. При обычных условиях BeI_2 существует в виде белых тонких игл и имеет две модификации с температурой перехода 623° К [28].

Кристаллическая структура. Первая модификация BeI_2 имеет тетрагональную решетку с параметрами $a_0 = 6,12 \pm 0,01$; $c_0 = 10,63 \pm 0,02 \text{ Å}$ и координационным числом 4, вторая — орторомбическую с параметрами $a_0 = 16,48 \pm 0,02$; $b_0 = 16,702 \pm 0,01$; $c_0 = 11,62 \pm 0,01 \text{ Å}$ и координационным числом 32 [103].

Температура плавления BeI_2 равна 753° К [44, 89].

Давление насыщенного пара. По данным Кубашевского и Эванса [28] и Сталла [44], давление насыщенного пара BeI_2 и Be_2I_4 изменяется с температурой, согласно следующим уравнениям (P , мм рт. ст.):

для BeI_2 (тв)

$$\lg P = -\frac{7000}{T} - 5,03 \lg T + 26,5, (298 - 753^\circ \text{ К});$$

для Be_2I_4 (тв)

$$\lg P = -\frac{8520}{T} - 7,65 \lg T + 35,9, (298 - 753^\circ \text{ К});$$

для BeI_2 (ж)

$$\lg P = -\frac{5800}{T} - 5,03 \lg T + 24,96, (753 - 760^\circ \text{ К}).$$

Температура кипения. Температура кипения BeI_2 равна 760° К [44], а Be_2I_4 793° К [13].

Теплоемкость. Наряду с другими термодинамическими свойствами теплоемкость BeI_2 в твердом, жидком и газообразном состояниях представлены в табл. 297 и 298.

Теплота плавления. Согласно Кубашевскому и Эвансу [28], на расплавление 1 моль BeI_2 и 1 моль Be_2I_4 необходимо соответственно затратить $4,5 \pm 1,0$ и $9,1 \text{ ккал/моль}$ при 753° К .

Теплота испарения. Для BeI_2 $\Delta H_v = 19 \pm 3,11 \text{ ккал/моль}$ при 760° К , для Be_2I_4 $\Delta H_v = 18,0 \pm 3,11 \text{ ккал/моль}$ при 793° К [10]. Согласно данным Сталла [44], теплота испарения BeI_2 при 760° К составляет 18 ккал/моль .

Теплота возгонки. По данным Россини [50], теплоты сублимации BeI_2 и Be_2I_4 при температуре плавления 753° К соответственно равны $24,5$ и $27,6 \text{ ккал/моль}$.

Энтальпия, энтропия, функция Φ'' . Эти термодинамические свойства BeI_2 в твердом, жидком и газообразном состоянии приведены в табл. 297 и 298. Стандартная энтропия S_{298}° твердого BeI_2 , по различным данным, равна $31,5$ [27]; 31 [92, 84]; $30,4$ [125]

Таблица 297

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeI_2 [44]
(АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ: ДО 753° К — КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ,
 $753-760^\circ \text{ К}$ — ЖИДКИЙ, ВЫШЕ 760° К — ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ)

$T, \text{ }^{\circ}\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T''	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$	$-\Delta H^{\circ}f$	$-\Delta G^{\circ}f$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
298	23,000	27,400	27,400	0,000	50,600	49,813	36,513
300	23,040	27,542	27,400	0,043	50,588	49,808	36,284
400	25,200	34,467	28,330	2,455	53,787	49,508	27,049
500	26,500	40,242	30,151	5,045	63,224	47,564	20,789
600	27,100	45,138	32,252	7,731	61,977	44,550	16,227
700 (тв)	27,600	49,354	34,401	10,467	60,712	41,745	13,033
700 (ж)	24,000	55,540	41,762	9,644	56,010	41,373	12,917
800 (ж)	24,000	58,744	43,689	12,044	55,106	39,344	10,748
800 (г)	15,536	81,075	71,599	7,581	37,467	39,579	10,812
900	15,606	82,909	72,756	9,138	37,440	39,844	9,675
1000	15,659	84,556	73,855	10,701	37,422	40,112	8,766

Таблица 298

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeI_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ТРЕХАТОМНОГО ГАЗА [44]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p°	S_T°	Φ_T°	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ f$	$-\Delta G^\circ f$	$\lg K_p$
	кал/(моль·град)			ккал/моль			
0	0,000	0,000	Неопределенность	-3,616	22,976	22,976	Неопределенность
100	11,985	51,824	78,404	-2,658	22,757	26,468	57,844
200	13,530	60,718	67,549	-1,366	22,781	30,184	32,982
298	14,264	66,266	66,266	0,000	22,982	33,783	24,763
300	14,275	66,354	66,266	+0,026	22,987	33,850	24,659
400	14,770	70,534	66,833	1,480	27,144	37,292	20,374
500	15,089	73,867	67,918	2,974	37,677	38,829	16,971
600	15,298	76,637	69,146	4,495	37,595	39,069	14,230
700	15,438	79,007	70,390	6,032	37,529	39,320	12,276
800	15,536	81,075	71,599	7,581	37,476	39,579	10,812
900	15,606	82,909	72,756	9,138	37,440	39,844	9,675
1000	15,659	84,556	73,855	10,701	37,422	40,112	8,766
1200	15,729	87,418	75,884	13,841	37,451	40,649	7,403
1400	15,772	89,846	77,709	16,991	37,570	41,173	6,427
1600	15,801	91,954	79,361	20,149	40,538	41,596	5,681
1800	15,821	93,816	80,866	23,311	40,600	41,726	5,066
2000	15,835	95,484	82,246	26,477	40,684	41,849	4,573
2200	15,846	96,994	83,519	29,645	40,791	41,959	4,168
2400	15,854	98,373	84,700	32,815	40,921	42,056	3,830
2600	15,861	99,642	85,801	35,987	41,076	42,146	3,543
2800	15,866	100,818	86,833	39,159	122,284	41,113	3,209
3000	15,870	101,913	87,802	42,333	111,978	36,041	2,625

и 28,8 кал/(моль·град) [93]. Для жидкого диоксида бериллия определено 32,397 кал/(моль·град) [93] и для газообразного 67,49 [45] и 70,441 кал/(моль·град) [93].

Теплота образования. Стандартные теплоты образования BeI_2 , по данным различных авторов, приведены в табл. 299. Табл. 297 и 298 содержат соответственно значения $\Delta H^\circ f_T \text{BeI}_2$ в трех агрегатных состояниях.

Изобарный потенциал образования. Сводку значений стандартных изобарных потенциалов образования BeI_2 (тв, ж, г) опубликовали М. Х. Карапетьянц и М. Л. Карапетьянц [208] (табл. 300). В справочнике Сталла [93] приводятся значения $\Delta G^\circ f$ образования BeI_2 бериллия в широком интервале температур (см. табл. 297, 298). Уравнения зависимости термодинамического потенциала образования BeI_2 от температуры [125]

для $\text{Be (тв)} + \text{I}_2 (\text{г}) = \text{BeI}_2 (\text{тв})$

$$\Delta G^\circ f_T = -56\,250 - 14,75T \lg T + 77,4T,$$

$$(\pm 5,975 \text{ ккал/моль}, 298 - 753^\circ \text{K});$$

Таблица 299

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BeI_2 , ккал/моль

$-\Delta H^\circ f_{298}$	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый</i>			
39,4	1950	Бруер и др.	[84]
39,4	1958	Кубашевский и Эванс	[28]
50,6	1965	Сталл	[93]
<i>Жидкий</i>			
45,1	1961—1965	Сталл	[44]
47,446	1965	»	[93]
<i>Газообразный</i>			
23,0	1961—1965	Сталл	[44]
20,3	1965	»	[93]
20,018 *			

* При 0°K .

Таблица 300

СТАНДАРТНЫЙ ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ BeI_2 ,
ккал/моль

$\Delta G^\circ f_{298}$	Год	Автор	Литературный источник	$\Delta G^\circ f_{298}$	Год	Автор	Литературный источник
<i>Твердый</i>				<i>Жидкий</i>			
50,8	1954	Карапетьянц	[64]	48,149	1965	Сталл	[93]
51	1954	Латимер	[127]	<i>Газообразный</i>			
50,231	1965	Сталл	[93]	32,346	1965	Сталл	[93]

для $\text{Be (тв)} + \text{I}_2 (\text{г}) = \text{BeI}_2 (\text{г})$

$$\Delta G^\circ f_T = -52\,400 - 16,6T \lg T + 77,4T,$$

$$(\pm 7,175 \text{ ккал/моль}, 753 - 760^\circ \text{K});$$

для $\text{Be (тв)} + \text{I}_2 (\text{г}) = \text{BeI}_2 (\text{г})$

$$\Delta G^\circ f_T = -25\,850 + 6,44T \lg T - 23,6T,$$

$$(\pm 11,95 \text{ ккал/моль}, 760 - 1556^\circ \text{K});$$

для $\text{Be (ж)} + \text{I}_2 (\text{г}) = \text{BeI}_2 (\text{г})$

$$\Delta G^\circ f_T = -28\,600 + 6,44T \lg T - 21,8T,$$

$$(\pm 15,53 \text{ ккал/моль}, 1556 - 2000^\circ \text{K});$$

для $\text{Be}_2\text{I}_4 (\text{г}) = 2\text{BeI}_2 (\text{г})$

$$\Delta G^\circ f_T = 25\,000 + 11,0T \lg T - 65,0T,$$

$$(\pm 3,11 \text{ ккал/моль}, 400 - 1200^\circ \text{K}).$$

§ 35. КАРБИД БЕРИЛЛИЯ Be_2C ($M = 30,0354$)

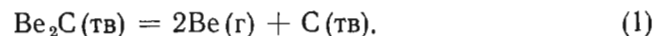
Карбид бериллия Be_2C получают либо прямым синтезом из элементов, либо восстановлением окиси бериллия BeO углеродом при температурах выше 1500°C [199, 200].

Be_2C — полупрозрачное кристаллическое вещество, цвет которого в зависимости от наличия следов углерода меняется от янтарного до темно-коричневого. В небольших кусках карбид бериллия гидролизуются водой или разбавленными кислотами с выделением метана. В отсутствие влаги и кислорода Be_2C не разлагается до температуры 2100°C ; однако выше этой температуры образуются пары бериллия и графит.

Кристаллическая структура. Карбид бериллия имеет структуру антифлюорита, C1 -тип и может рассматриваться как солеподобный карбид, содержащий ионы Be^{2+} и C^{4-} [201]. Кристаллическая решетка гранецентрированная кубическая с параметром $a = 4,33 \text{ kX}$ [202]. Сведения о полиморфизме в литературе отсутствуют.

Температура плавления. В отношении устойчивости карбида бериллия мнения расходятся. Так, по данным [203], Be_2C разлагается при нагревании до температуры 1873°K , в то же время Бруэр и др. [204] и Гаев [205] сообщают, что плавление или диссоциация его происходит между 2373 и 2423°K . В справочнике Шика [112] поэтому условно принято для Be_2C $T_m = 2400 \pm 30^\circ\text{K}$.

Давление насыщенного пара. Масс-спектрометрическое изучение газообразной смеси, образующейся при введении паров бериллия и графита, показало [205], что в системе $\text{Be}-\text{C}$ не образуется газообразных карбидов. Таким образом, равновесие конденсированная фаза — насыщенный пар может быть представлено реакцией диссоциации:



Известны две работы по измерению давления пара в системе $\text{Be}-\text{C}$ [206, 207]. Обе работы выполнены методом Кнудсена и результаты не согласуются. Так, по данным Поллака [206]

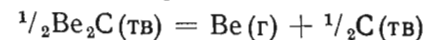
$T, ^\circ\text{K}$	1430	1442	1515	1536	1578	1590	1628	1643	1659	1669
$10^6 \cdot P_{\text{Be}}, \text{ ат}$	0,186	0,200	1,25	2,08	2,18	3,80	8,60	8,50	18,3	17,9

а по данным Муратова и Новоселовой [207]

$T, ^\circ\text{K}$	1673	1716	1773	1837	1873	1953
$10^3 \cdot P_{\text{Be}}, \text{ ат}$	0,526	0,724	1,25	1,98	2,50	4,74

Более надежными должны считаться данные Поллака, так как они дают значение ΔH_{298}° для Be_2C (при расчете как по II, так и по III закону), которое хорошо согласуется с термодинамической величиной (см. ниже).

По данным Поллака для реакции



$$\lg P, \text{ ат} = (7,026 \pm 0,347) - (1972 \pm 537)/T.$$

На этих данных основан расчет термодинамической таблицы в справочнике Шика [112].

Теплоемкость. Измерений теплоемкости Be_2C при низких температурах до сих пор не производилось. В работе Нила и др. [208] теплоемкость измерена в интервале $300-1400^\circ\text{K}$. Используемые образцы содержали окислы и нитриды. Уравнение Нила, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$,

$$C_p = 8,818 + 5,106 \cdot 10^{-3} T$$

использовано в известном справочнике Шика [112] для расчета таблицы термодинамических функций карбида бериллия. Экстраполяция по этому уравнению производилась до точки плавления 2400°K (погрешность теплоемкости принималась 15%). Для жидкого карбида бериллия теплоемкость принималась постоянной $[21,072 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})]$ с погрешностью $\pm 3,0 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$.

В работе Пауэрса и др.¹ измерялась средняя теплоемкость порошкообразного карбида бериллия в водяном калориметре в интервале температур $220-1000^\circ\text{C}$. Получено также линейное уравнение, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ $\bar{c}_p = 0,299 + 2,16 \cdot 10^{-4} t$ $[\pm 0,005 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})]$, которое предлагается использовать начиная с 50°C .

Данные Нила и Пауэрса близки, особенно при высоких температурах. При низких температурах расхождение больше, так как уравнение Пауэрса приходится экстраполировать [расхождение составляет около $1 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$]. Следует предпочесть уравнение Нила.

Теплота плавления. По оценке Шика [112], для карбида бериллия $\Delta H_m = 18\,000 \text{ кал}/\text{моль}$.

Энтальпия, энтропия и функция Φ . На основании оценки Крикориана² в справочнике Шика [112] для стандартной энтропии Be_2C принимается

$$S_{298}^\circ = 4,0 \pm 1,0 \text{ э. е.}$$

Интегрирование уравнения Нила с учетом этой величины дает для термодинамических функций Be_2C следующие уравнения:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8,818T + 2,553 \cdot 10^{-3} T^2 - 2856,$$

$$S_T^\circ = 8,818 \ln T + 5,106 \cdot 10^{-3} T - 47,764,$$

$$\Phi_T^\circ = 2856 \cdot T^{-1} + 8,818 \ln T + 2,553 \cdot 10^{-3} T - 56,582.$$

¹ Powers H., Kostigen Th., Trice J. B. (NEPA-932) July 18, 1961. Contract W-33-08-ac-14801 (16250), p. 17.

² Krikorian O. Thermodynamic Properties of Carbides, UCRL 2888 (1955).

Рассчитанные с помощью этих уравнений значения термодинамических функций карбида бериллия приведены в справочнике [112].

Теплота образования Be_2C . Из различных данных по равновесию реакции (1) для стандартной теплоты образования Be_2C в работе [112] рассчитано по III закону:

$$-23\,800 \pm 1800 \text{ [206]}; -39\,800 \pm 2800 \text{ [209]};$$

$$-4970 \pm 250 \text{ [210]}; +10\,600 \text{ [207]}; \text{ по II закону}$$

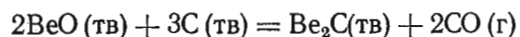
$$-21\,800 \pm 5000 \text{ [206]}$$

и принято $\Delta H^\circ_f = -23\,800 \pm 1800 \text{ кал/моль}$.

Недавно для определения теплоты образования карбида бериллия в работе [211] был использован метод измерения энтальпии растворения металла и его карбида в соляной кислоте. Таким образом, для Be_2C было получено $\Delta H^\circ_f = -27\,960 \pm 210 \text{ кал/моль}$, что хорошо согласуется с вышеприведенным значением, принятым в справочнике Шика [112]. В настоящее время следует пользоваться калориметрическим значением.

Значения теплоты, изобарного потенциала и константы равновесия реакции образования карбида ванадия в широком интервале температур приводятся в справочнике Шика [112]. При использовании этой таблицы с учетом нового значения ΔH°_f , рекомендуемого в настоящем справочнике, необходимо прибавлять соответствующую поправку (-4160 кал/моль).

Образование карбида бериллия. Равновесие реакции получения карбида бериллия



исследовано в работе [212] статическим методом. Для равновесного давления CO получено уравнение

$$\lg P, \text{ ат} = 9,22 - 22\,400/T, (\pm 0,05; 1800 - 2300^\circ \text{ К}),$$

из которого для вышеприведенной реакции имеем

$$\Delta G^\circ_T = 4900 - 42,2T (\pm 900 \text{ кал/моль } \text{Be}_2\text{C})$$

и для давления CO:

$T, ^\circ\text{K}$	1800	2000	2200
$P, \text{ ат}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,112

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ I и II

1. Neuburger M. C. Z. Krist., 1936, Bd A93, S. 314.
2. Jantsch G., Zemek F. Angew. Chem., 1952, Bd 64, S. 484.
3. Weksler A., Corak W. S. Phys. Rev., 1952, v. 85, p. 85.
4. Beatty S. J. Metals, 1952, v. 4, Trans. 194, p. 987.
5. Seybolt A. U., Sumsion H. T. J. Metals, 1953, v. 5, Trans. 197, p. 292.
6. Schönberg N. Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 624.
7. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. ФММ, 1957, т. 4, с. 88, 112.
8. Sandor E., Wooster W. A. Acta Cris., 1960, v. 13, p. 339.
9. James W. J., Straumanis M. E. Z. Physik. Chem., 1961, Bd 29, S. 134.
10. Smithells C. J. Metals Reference Book, London, 1955, p. 194.
11. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961, с. 435.
12. Wyckoff N. G. Crystal Structure, v. 1, 2 ed. Interscience, N. Y., 1963, chap. II, table p. 9.
13. Справочник «Физико-химические свойства элементов» (под ред. Г. В. Самсонова), Киев, изд-во «Наукова думка», 1965, с. 94.
14. Васютинский Б. М. и др. ФММ, 1966, т. 21, с. 620.
15. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vanadium, Teil A—L. 2, S.—N. 48, Verlag Chemie. GMBH Weinheim/Begstr., 1968.
16. Osawa A., Oya S. Sci. Rept. Tohoku Univ., 1929, v. 18, p. 727.
17. Setterberg C. Oefvers Vet. Akad. Torh., 1862, v. 39, p. 10.
18. Marden J. W., Rich M. N. J. Ind. Eng. Chem., 1927, v. 19, p. 768.
19. Klärting J. Z. Anorg. allgem. Chem., 1944, Bd 252, S. 190.
20. Kinsel A. B. Metal Progr., 1950, v. 58, p. 315.
21. Неймарк Б. Е. и др. Теплофизические свойства твердых веществ. Изд-во «Наука», 1971, с. 63.
22. White G. K. Cryogenics, 1962, v. 3, p. 292.
23. Erling H. D. Ann. Physik, 1942, 5, v. 41, S. 467.
24. Kinzel A. B. Metal Progr., 1950, v. 58, p. 320.
25. Dunn H. E., Edlund D. L., Griffin T. G. В сб. «Rare Metals Handbook», N. Y., 1954, p. 573.
26. McQueen R. M., Marsh S. P. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1253.
27. Bridgman P. W. The Physics of High Pressure, London, 1958, p. 160.
28. Sundor E., Wooster W. A. Acta Cris., 1959, v. 12, p. 332.
29. Kinzel A. B. Metal Progr., 1950, v. 58, p. 315.
30. Mdivani B. Ann. Chim. Anal., 1907, v. 12, p. 305.
31. Adenstedt H. K., Pagnignot J. R., Raymer J. M. Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, v. 44, p. 990.
32. Wilhelm H. A., Carlson O. N., Dickinson J. M. J. Metals, 1954, v. 6, Trans. 200, p. 915.
33. Oriani R. A., Jones T. S. Rev. Sci. Instr., 1954, v. 25, p. 248.
34. Pipitz E., Kieffer R. Z. Metallk., 1955, Bd 46, S. 187.
35. Biltz W. Z. Physik, 1958, Bd 153, S. 338.
36. Frenay E., Ek C. Rev. Univers. Mines, 1959, v. 15, p. 80.
37. Williams J. T. Trans. AIME, 1959, v. 203, p. 345.
38. Тылкина М. А., Поварова К. Б., Савицкий Е. М. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 927.
39. Carlson O. N., Owen C. V. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 88, p. 108.
40. Storms E. K., McNeal R. J. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1401.
41. Wicks C. E., Bloss F. E. U. S. Bur. Mins. Bull., 1963, № 605, p. 131.
42. Кочержинский Ю. А. и др. В сб. научных трудов Института металлофизики АН УССР, 1963, т. 17, с. 209.

43. Rossini F. D. a. o. Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. 500, Washington, 1952, p. 299.
44. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic Properties of Elements, Washington, 1956, p. 216.
45. Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1958, p. 227.
46. Elliott J. F., Gleiser M. Thermochemistry for Steelmaking, Reading, Mass., London, v. 1, 1960, p. 158.
47. Goldschmidt A., Waterman T. E., Hirshhorn H. J. Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials, v. 1, N. Y., 1961, p. 715.
48. Schick H. L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, v. 1, Academ. Press, 1966, p. 186, 550.
49. Mah A. D. U. S. Bur. Mins. Rept. Invest. № 6727, 1966, p. 1.
50. Bolton W. Z. Electrochem., 1905, Bd 11, S. 45.
51. Wartenberg H. Verhandl. Deut. Phys. Ges., 1910, Bd 12, S. 121.
52. Ruif O., Martin W. Z. anorgan. Chem., 1912, Bd 25, S. 45.
53. Mott W. R. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1918, v. 34, p. 255.
54. Kieffer R., Hotep W. Kolloid. Z., 1943, Bd 104, S. 208.
55. Pütz P. Metallurgie, 1906, v. 3, p. 651.
56. Edwards J. W., Johnston H. L., Blackburn P. E. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4727.
57. Saxer R. K. Diss. Abstr., 1963, v. 23, p. 2859.
58. Smithells C. J. Metals Reference Book, 3-ed., v. 2, London, 1962, p. 656.
59. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, 1961, с. 265.
60. Hultgren R. a. o. Selected Value of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys. Wiley, 1963, p. 302.
61. Worley R. D., Zemansky M. W., Boorse H. A. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 445.
62. Keesom P. H., Radebaugh R. Phys. Rev. Letters, 1964, v. 13, p. 685.
63. Anderson C. T. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 564.
64. Clusius K., Franzosini P., Piesbergen U. Z. Naturforsch., 1960, v. 15a, S. 728.
65. Bieganski Z., Stalinski B. Bull. Acad. Polon. Sic., Ser. Sci. Chim., 1961, v. 9, p. 367.
66. Setterberg C. Oefvers Vet. Akad. Torh., 1862, v. 39, p. 10.
67. Marden J. W., Rich M. N. J. Ind. Eng. Chem., 1927, v. 19, p. 718.
68. Mache H. Silzber. Kgl. preuss. Akad. Wiss., 1897, v. 106, p. 590.
69. Jeager F. M., Veenstra W. A. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1934, v. 37, p. 61.
70. Jeager F. M., Veenstra W. A. Rec. trav. chim., 1934, v. 53, p. 677.
71. Jeager F. M., Veenstra W. A. Koninkl. Akad. Wetenschap., Amsterdam Proc. Sect. Sci., 1934, v. 37, p. 61.
72. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1949, № 476, p. 198.
73. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1960, № 584, p. 201.
74. Голутвин Ю. М., Козловская Т. М. ЖФХ, 1962, т. 36, с. 183.
75. Maurer E., Döring W., Pulewka H. Arch. Eisenhüttenw., 1939/40, Bd 13, S. 337.
76. Grafts W., Lamont J. L. Trans. AIME, 1950, v. 188, p. 561.
77. Kohlhaas R., Brann M., Vollmer O. Z. Naturforsch., 1965, Bd 20a, S. 1077.
78. Kolsky H. G., Gilmer R. M., Gilles P. W. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 494.
79. Griffith J. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 3, p. 15.
80. Елютин В. Н., Меркулова П. Ф., Павлов Ю. А. Сб. трудов МИСиС № 38. Металлургиздат, 1958, с. 79.
81. Елютин В. П., Меркулова П. Ф., Павлов Ю. А. Научные доклады высшей школы. Металлургиздат, 1958, № 3, с. 10.
82. Ростокер У. Металлургия ванадия. ИЛ, 1959, с. 39.

83. Keeler J. R., Smith K. F. В сб. «Reactor Handbook», 2 ed., v. 1, N. Y., 1960, p. 698.
84. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines, 1950, № 477, p. 117.
85. Kelley K. K., King E. G. U. S. Bur. Mines Bull. 1961. № 592, p. 117.
86. Boorse H. A., a. o. Bull. Inst. Intern. Froid Annex, 1955, p. 500.
87. Corak W. S. a. o. Phys. Rev., 1956, v. 102, p. 656.
88. Ackermann R. J., Thorn R. J. В сб. 16-th Congr. Intern. Chim. Pure and Appl. Mem. Sect. Chem. Miner., Paris 1957 (1958), p. 612.
89. Stringer J. J. Less-Common Metals, 1965, v. 8, p. 1.
90. Andersson G. Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 1599.
91. Westman S., Nordmark C. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 465.
92. Seybolt A. U., Sumsion H. T. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1953, v. 197, J. Metals, № 2, Sect. 2, p. 292.
93. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2581.
94. Mathewson C. H., Spire E., Samans C. H. Trans. Amer. Soc. Steel Treatm., 1932, v. 20, p. 357.
95. Rostoker W., Yamamoto A. Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, v. 46, p. 1136; 1955, v. 47, p. 1002.
96. Желанкин В. И., Кутцев В. С., Ормонт Б. Ф. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1237.
97. Andersson S., Jahnberg L. Arkiv Kemi, 1964, v. 21, p. 413.
98. Strukturber., Bd 2, 1928/32, p. 310.
99. Aebi F. Helv. Chim. Acta, 1948, Bd 31, S. 8.
100. Морозова М. П., Эгер Г. ЖОХ, 1960, т. 30, с. 351.
101. Hoeschek E., Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1939, Bd 242, S. 63.
102. Burdett A. Ann. Chimica (Rome), 1957, v. 47, p. 785.
103. Вольф Е., Ария С. М. ЖОХ, 1959, т. 29, с. 2470.
104. Mah A. D., Kelley K. K. Heats and free energies of formation of oxides vanadium. U. S. Bur. Mines. Rept. Invest., № 3858, 1961, p. 1.
105. Klemm W., Grimm L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1942, Bd 250, S. 42.
106. Schönberg N. Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 221.
107. Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. ФММ, 1960, т. 9, с. 315.
108. Вольф Е., Толкачев С. С., Коцина И. И. Вестн. ЛГУ; сер. физ. и хим., 1959, № 2, с. 87.
109. Богданова Н. И., Ария С. М., Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1961, № 3, с. 143.
110. В книге «Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vanadium», Teil B—LI, Verlag chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1967, S.—N. 48.
111. Taylor A., Cable B. Crystallographic Data on Metall and Alloy Structures, N. Y., 1963, p. 249.
112. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 403.
113. Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. Журнал структурной химии, 1961, т. 2, с. 301.
114. Frandsen M. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5046.
115. Толкачев С. С., Козина И. И. Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1959, № 2, с. 87.
116. Roscoe H. E. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1870, v. 160, p. 317.
117. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 2. Физматгиз, 1962, с. 21.
118. Berkowitz J., Chupka W. A., Ingram M. G. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 87.
119. Brewer L. Chem. Rev., 1953, v. 52, p. 2.
120. Todd S. S., Bonningson K. R. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3894.
121. Landolt-Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen, 6 Aufl., Bd 2, Tl. 4, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, S. 223.
122. Orr R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 857.

123. Яковлева М. С., Красилов З. Л. Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1961, № 16, вып. 3, с. 136.
124. Brewer L., Rosenblatt G. M. Chem. Rev., 1961, v. 61, p. 257.
125. Prandtl W., Manz H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1913, Bd 79, S. 209.
126. Block F. E., Ferrante M. J. J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 464.
127. Gaydon A. G. Dissociation Energies, Charman and Hall, London, 1953, p. 223.
128. Mahanti P. C. Proc. Phys. Soc. (London), 1935, v. 47, p. 433.
129. Carlson K. D., Moser C. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3259.
130. Slade R. E., Higson G. I. J. Chem. Soc., 1919, v. 115, p. 205.
131. Kobayashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1933, v. 8, p. 231.
132. Allen N. P., Kubaschewski O., Goldbeck O. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 417.
133. Schwarz C. V. Arch. Eisenhüttenw., 1953, Bd 24, S. 285.
134. Самсонов Г. В. Укр. хим. журнал, 1957, т. 23, с. 287.
135. Coughlin J. P. U. S. Bur. Mines Bull., 1954, № 542, p. 55.
136. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд. АН СССР, 1962.
137. Ария С. М., Морозова М. П. ЖОХ, 1962, т. 32, с. 2088.
138. Paoletti A., Pickart S. J. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 708.
139. Austin I. G. Phil. Mag., 1962, v. 7, p. 961.
140. Goodenough J. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 359.
141. Warekois E. P. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 346.
142. Minomura S., Nagasaki H. J. Phys. Soc. Japan, 1964, v. 19, p. 131.
143. Zachariassen W. H. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Naturv. Kl., 1928, № 4, p. 1.
144. Zachariassen W. H. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Naturv. Kl., 1952, № 7, p. 1.
145. Озеров Р. П. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 951.
146. Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1678.
147. Newnham R. E., de Haan Y. M. Z. Krist., 1962, Bd 117, S. 235.
148. Prandtl W., Bleyer B. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1910, Bd 67, S. 257.
149. Wedekind E., Horst C. Ber. Deut. Chem., Ges., 1912, Bd 45, S. 262.
150. Frederich E., Sittig L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 145, S. 127.
151. McAdam D. J., Geil G. W. J. Res. Natl. Bur. Std., 1942, v. 28, p. 593.
152. Insley H., Morey G. W., Rossini F. D. Bull. Natl. Res. Council. 1949, № 118, p. 143.
153. Щукарев С. А., Семенов Г. А., Францева К. Е. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2638.
154. Jaffrey J., Lyand R. J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci. Lab. Bellevue (Paris), 1952, № 21, p. 249.
155. Cook O. A. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 331.
156. Roscoe H. E. J. Chem. Soc., 1868, v. 21, p. 322.
157. Gulbransen E., Andrew K. J. Electrochem. Soc., 1950, v. 97, p. 396.
158. Campbell T. T., Block F. E., Andersen E. R. U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1964, № 6374, p. 5.
159. Ruff O., Friedrich L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1914, Bd 89, S. 279.
160. Schwarz C. Arch. Eisenhüttenw., 1932, Bd 6, S. 227.
161. Spenser H. M., Justice J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 2306.
162. Simonsen H., Ulich H. Z. Electrochem., 1940, Bd 46, S. 141.
163. Richardson F. D., Jeffes J. H. E. J. Iron. Steel Inst., 1948, v. 1960, p. 261.
164. Поляков А. Ю., Самарин А. М. Успехи химии, 1950, т. 19, с. 565.
165. De Kay Thompson M. The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirtytwo Metals, N. Y., 1942, p. 77/8.
166. Drowart J. В сб. «Condensation Evaporation Solids», Proc. Intern. Symp. Dayton, Ohio, 1962 (1964), p. 255.

167. Asbrik S. a. o. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 603.
168. Rudolff W., Walter G., Stadler J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1958, Bd 297, S. 1.
169. Jaffrey J., Dumas A. J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci. Lab. Bellevue (Paris), 1954, № 27, p. 360.
170. Magneli A., Andersson G. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1378.
171. Bongers P. F. Solid. State Commun., 1965, v. 3, p. 275.
172. Andersson G. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 623.
173. Kawakubo T., Nakagawa T. J. Phys. Soc., Japan, 1964, v. 19, p. 517.
174. King B. W., Suber L. L. J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, p. 306.
175. Friederich E., Sittig L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 145, S. 127.
176. Brauer G. Handbuch der preparativen anorganischen Chemie, 2 Aufl., Bd 2, Stuttgart, 1962, S. 1108.
177. Klemm W., Grimm L. Naturwissenschaften, 1939, Bd 27, S. 787.
178. Ingram M. G., Chupka W. A., Berkowitz J. Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, 1957, v. 18, p. 513.
179. Muthmann W., Weiss L., Riedelbach R. Liebigs Ann. Chem., 1907, v. 355, S. 58.
180. Mixer W. G. Amer. J. Sci., 1912, v. 34, p. 141.
181. Flood H., Kleppa O. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 998.
182. Allen N. P., Kubaschewski O., Goldbeck O. J. Electrochem. Soc., 1952, v. 99, p. 274.
183. Kosuge K. a. o. J. Phys. Soc. Japan, 1965, v. 20, p. 178.
184. Takenchi T. a. o. Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, v. 68, p. 1615.
185. Hertzberg F. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1536.
186. Kohlmuller R., Martin J. Bull. Soc. Chim. France, 1961, p. 748.
187. Ditte A. Compt. Rend., 1885, v. 101, p. 698.
188. Bystrom A., Wilhelm K. A., Brotzen O. Acta Chem. Scand., 1950, v. 4, p. 1119.
189. Magneli A., Oughton B. M. Acta Chem. Scand., 1951, v. 5, p. 581.
190. Ketelaar J. A. A. Z. Krist., 1936, Bd 95, S. 9.
191. Bachmann H. G., Ahmed F. R., Barnes W. H. Z. Krist., 1961, Bd 115, S. 110.
192. Kierkegaard P. Arkiv Kemi, 1965, v. 23, p. 223.
193. Corvin J., Certz L. J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 328.
194. Carnelley T. J. Chem. Soc. (London), 1878, v. 33, p. 273.
195. Tamman G., Kalsing H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 149, S. 21.
196. Арсеньева А. Н., Курчатова Б. В. ЖЭТФ, 1934, т. 4, с. 576.
197. Jander W., Lorenz G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1941, Bd 148, S. 105.
198. Hüttig G. F. Kolloid Z., 1942, Bd 99, S. 262.
199. Kracek F. C. J. Geol. Soc. Amer., 1942, № 36, pt. II, p. 140.
200. Klärning J. Z. Anorg., Allgem. Chem., 1944, Bd 252, S. 190.
201. Van Arkel A. E., Flood E. A., Bright N. F. H. Canad. J. Chem., 1953, v. 31, p. 1009.
202. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдичева Е. В. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 777.
203. Hertzberg F. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1536.
204. Schneider S. J. Compilation of the Melting Point of the Metal Oxides, s. Government printing office, 1963, p. 28.
205. Матвеев И. И., Гельд П. В., Алямовский С. И. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1960, № 11, с. 77.
206. Kubaschewski O., Hopkins B. E. Oxidation of Metals and Alloys, 2nd Ed., London, 1962, p. 9.
207. Kosuge K., Takada T., Kachi S. J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 18, p. 318.
208. Neugebauer J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1963, v. 37, p. 247.
209. Поляков А. Ю. ЖФХ, 1946, т. 20, с. 1021.

210. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1936, № 394, p. 44.
211. Kohlmüller R., Leitner N. Rev. Chim. Minerale (Paris), 1964, v. 1, p. 275.
212. Ackermann R. J., Thorn R. J. Progr. Ceram. Sci., 1961, v. 1, p. 39.
213. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1937, № 407, p. 42.
214. Latimer W. M. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1480.
215. Lasalle M. J., Cobble J. W. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 519.
216. Голутвин Ю. М., Козловская Т. М. ЖФХ, 1960, т. 34, с. 2350.
217. Морозова М. П., Эгер Т. ЖОХ, 1960, т. 30, с. 3514.
218. Barber M., Linnett J. W., Taylor N. H. J. Chem. Soc., 1961, p. 3323.
219. Roscoe H. E. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1869, v. 159, p. 679.
220. Ehrlich P., Seifert H.-J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 301, S. 282.
221. Villadsen J. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 2146.
222. Klemm W., Grimm L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1942, Bd 249, S. 198.
223. King E. G. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2154.
224. Cueilleuron J. Bull. Soc. Chim. France, 1945, v. 12, № 5, p. 88.
225. Оранская М. А., Перфилова И. Л. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 257.
226. Волейник В. В., Кунаев А. М. Вестн. АН КазССР, 1962, т. 18, № 12, с. 28.
227. Ruff O., Lickfett H. Ber. Deut. Chem. Ges., 1911, Bd 44, S. 506.
228. Lamprey H., Forsyth P. F. Talanta, 1960, v. 7, p. 264.
229. McCarley R. E., Roddy J. W. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 60.
230. Kroll W. Metall. Erz., 1939, v. 36, p. 101.
231. Brewer L. Natl. Nucl. Energy Ser. Div., IV, 1950, v. 19B, p. 193.
232. Shomate C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 220.
233. Скляренок С. И., Рузинов Л. П., Самсон Ю. У. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2645.
234. Brewer L., Somayajulu G. R., Brackett E. Chem. Rev., 1963, v. 63, p. 111.
235. Щукарев С. А. и др. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 8.
236. Brewer L. a. o. Natl. Nucl. Energy Ser. Div. IV, 1950, v. 19B, p. 76.
237. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines. Bull., 1962, № 601, p. 1.
238. Волейник В. В., Кунаев А. М. Вестн. АН КазССР, 1962, т. 18, № 12, с. 28.
239. Klemm W., Krose E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1947, Bd 253, S. 218.
240. McCarley R. E., Roddy J. W., Berry K. O. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 50.
241. Shomate C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 220.
242. Щукарев С. А. и др. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 1509.
243. Morette A. C. R. Acad. Sci., 1935, v. 200, p. 1110.
244. Gross P., Nauman C. Trans. Farad. Soc., 1964, v. 60, p. 45.
245. Simons J. H., Powell M. G. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 75.
246. Пешкович В. В., Воробьев Н. И. ЖНХ, 1965, т. 10, с. 1433.
247. Щукарев С. А. и др. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 30.
248. Grubb E. L., Blankenship F. A., Beelford R. L. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1562.
249. Dove M. F. A., Creighton J. A., Woodward L. A. Spectrochim. Acta, 1962, v. 18, p. 267.
250. Grubb E. L., Belford R. L. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 244.
251. Creighton J. A., Green J. H. S., Kynaston W. J. Chem. Soc., 1966, v. A2, p. 208.
252. Gross P., Nauman C. Trans. Farad. Soc., 1964, v. 60, p. 45.
253. Rostoker W., Yamamoto A. Trans. ASM, 1954, v. 46, p. 1136.
254. Алексеев В. И., Шварцман Л. А. В сб. «Физика металлов и металловедение» (ЦНИИЧМ), № 36. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 281.
255. Schönberg N. Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 624.

256. Волкова Н. М., Гельд П. В. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1965, т. 8, № 3, с. 77.
257. Bowman A. R. a. o. Acta Cryst., 1965, v. 19, p. 6.
258. Worrell W. L., Chipman J. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 860.
259. Worrell W. L. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 954.
260. Krikorian O. H. High Temperature Studies, University of California, 1955.
261. Алексеев В. И., Шварцман Л. А. Докл. АН СССР, 1960, т. 133, с. 1331.
262. Krainer H. Arch. Eisenhütt., 1950, Bd 21, S. 35.
263. Krainer H., Mitshek R. Arch. Eisenhütt., 1949, Bd 20, S. 197.
264. Arnold O. J., Read A. A. J. Iron Steel Inst. 1912, v. 35, p. 215.
265. Hunter M. A., Jones A. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1923, v. 44, p. 23.
266. Schönberg N., Westlund L. Acta Chem. Scand. 1954, v. 8, p. 624.
267. Storms E. K., McNeal R. J. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1401.
268. Becker K., Ebert F. Z. Physik, 1925, Bd 31, S. 268.
269. Алямовский С. И., Гельд П. В., Матвеев И. И. Журнал структурной химии, 1961, т. 2, с. 445.
270. Setterberg C. Ofvers. Akad. Stockholm, 1882, v. 39, № 10, p. 13.
271. Moissan H. Compt. Rend., 1896, v. 122, p. 1297.
272. Ruff O., Martin W. Z. Angew. Chem., 1912, Bd 25, S. 49.
273. Krauskopf W. u. a. Arch. Eisenhüttenw., 1940, Bd 13, S. 337.
274. Fujishiro S. Trans. Japan Inst. Metals, 1960, v. 1, p. 125.
275. Mott W. R. Trans Amer. Electrochem. Soc., 1919, v. 34, p. 255.
276. Shomate C. H., Kelley K. K. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 314.
277. King E. G. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 316.
278. Margrave J. L. Proc. Sump. High Temp. Berkeley, 1956, p. 87.
279. Гаев И. С. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 193.
280. Cambell I. E. High-Temperature Technology, N. Y., 1956.
281. Fujishiro S., Gokcen N. A. J. Electrochem. Soc., 1962, v. 109, p. 835.
282. Гуревич М. А. ЖНХ, 1963, т. 8, с. 2645.
283. Mah A. D. U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1963, № 6177, p. 7.
284. Волкова Н. М., Аляновский С. И., Гельд П. В. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, т. 5, с. 134.
285. Slade R. E., Higson G. I. J. Chem. Soc., 1919, v. 115, p. 205.
286. Richardson F. D. J. Iron Steel Inst., 1953, v. 175, p. 45.
287. Меерсон Г. А., Уманский Я. С. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1953, т. 22, с. 104.
288. Шварцман Л. А. В сб. Проблемы металловедения и физики металлов (ЦНИИЧМ), № 7, 1962, с. 345.
289. Fujishiro S., Goksen N. A. J. Electrochem. Soc., 1962, v. 169, p. 835.
290. Hahn H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1949, Bd 258, S. 58.
291. Brauer G., Schnell W.-D. J. Less-Common Metall., 1964, v. 6, p. 326.
292. Эпельбаум В. А., Ормонт Б. Ф. ЖФХ, 1947, т. 21, с. 3.
293. Wedekind H. C. Ber. Deut. Chem. Ges., 1912, Bd 45, S. 262.
294. Becker K. Z. Physik, 1933, Bd 34, S. 185.
295. Брагер А. К., Эпельбаум В. А. ЖФХ, 1940, т. 14, с. 1602.
296. Справочник «Structure Reports», Bd 12, 1947/48, p. 171.
297. Buskey R. H. Amer. Soc. Lubrication. Engrs. Trans., 1960, v. 3, p. 116.
298. Hahn H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1949, Bd 258, S. 58.
299. Самсонов Г. В. Порошковая металлургия, 1963, т. 3, № 2, с. 65.
300. Friederich E., Sittig L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 143, с. 293.
301. Ощерин Б. Н. Порошковая металлургия, 1962, т. 2, № 1, с. 11.
302. Duwez P., Odell F. J. Electrochem. Soc., 1950, v. 97, p. 299.

303. Saton S. Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1937, v. 34, № 241, p. 751.
304. Kaufman L. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 1006.
305. Neumann B., Kröger C., Kunz H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1934, Bd 218, S. 379.
306. Pearson J., Ende J. C. J. Iron Steel Inst. (London), 1953, v. 175, p. 52.
307. Самсонов Г. В. Докл. АН СССР, 1953, т. 93, с. 689.
308. Wartenberg H., Broij J., Reinicke R. Z. Electrochem., 1923, Bd 29, S. 214.
309. Багдасарьян К. С., Семенченко В. К. ЖФХ, 1935, т. 6, с. 1033.
310. Satava V. Collection Czech. Chem. Commun., 1959, v. 24, p. 2172.
311. Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 815.
312. Berzelius J. J. Ann. Physik. Chem., 1831, v. 22, S. 1.
313. Prandtl W., Bleyer B. Z. Anorg. Allgem. Chem. 1910, Bd 67, S. 257.
314. Bogos J. Z. Physik, 1949, Bd 126, S. 721.
315. Елютин В. П. и др. ЖФХ, 1962, т. 36, с. 1524.
316. Ditte A. C. r. Acad. Sci., 1885, v. 101, p. 1487.
317. Weiss J. M., Downs C. R., Burns P. M. Ind. Eng. Chem., 1923, v. 15, p. 965.
318. Roscoe H. E. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1868, v. 158, p. 1.
319. Archer M. S., Roebuck D. S. P., Whitby F. J. Nature, 1954, v. 174, p. 754.
320. Матвеев И. И., Гельд П. В., Алямовский С. И. Изв. вузов, Черная металлургия, 1959, № 4, с. 13.
321. Matsuura C. R. Nippon Kagaku Zasshi, 1961, v. 82, p. 276, p. 417.
322. Tarama K., Teranishi S., Miyazaki T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1952, v. 55, p. 68.
323. Roscoe H. E. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1870, v. 160, p. 317.
324. Gregory E. D., Lilliendahl W. C., Wroughton D. M. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 395.
325. Frandsen M. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5046.
326. Long J. R. Iowa State Coll. J. Sci., 1953, v. 27, p. 213.
327. Brown F. E., Griffiths F. A. Inorg. Syn., 1953, v. 4, p. 80.
328. Foex M. C. r. Acad. Sci., 1946, v. 223, p. 1126.
329. Fougner C. H., Kohlmeier E. J. Arch. Eisenhüttenw., 1938/39, Bd 12, S. 323.
330. Grassmann K., Kohlmeier E. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1935, Bd. 222, S. 257.
331. Newbery E., Pring J. N. Proc. Roy. Soc. London, 1916, v. A92, p. 276.
332. Slade R. E., Higson G. J. J. Chem. Soc., 1919, v. 115, p. 205.
333. Клячко Ю. А., Кунин Л. Л., Чистякова Е. М. Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР. Институт биохимии и аналитической химии, 1960, т. 10, с. 1.
334. Макунин М. С., Поляков А. Ю. В сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». Изд. Комиссии по физико-химическим основам производства стали АН СССР, 1964, с. 66.
335. Гельд П. В., Матвеев И. И., Алямовский С. И. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1962, № 5, с. 59.
336. Morette A. C. r. Acad. Sci., 1935, v. 200, p. 134.
337. Friederich E., Sittig L. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 144, S. 169.
338. Елютин В. П. и др. Изв. вузов, Черная металлургия, 1961, № 7, с. 12.
339. Матвеев И. И., Гельд П. В., Алямовский С. И. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1960, № 11, с. 77.
340. Morette A. Bull. Soc. Chim. France, 1938, v. 5, p. 1063.
341. Spencer H. M., Justice J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 2306.
342. Burdese A. Ann. Chim. (Rome), 1957, v. 47, p. 785.

343. Gregory E. D., Lilliendahl W. C., Wroughton D. M. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 395.
344. Jantsch G., Zemek F. Monatsh. Chem., 1953, v. 84, p. 1119.
345. Reuter B., Jaeger K. Angew. Chem., 1963, Bd 75, S. 682.
346. Döring T., Geiler J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1935, Bd 221, S. 56.
347. Sidgwick N. V. The Chemical Elements and Their Compounds, v. 1, Oxford, 1950, p. 806.
348. Mixter W. G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1912, Bd 78, S. 221.
349. Креч Е. И. ДАН СССР, 1951, т. 78, с. 517.
350. Kangro W., Jahn R. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1933, Bd 210, S. 325.
351. Funk H., Müller C., Tormyn J. Wiss. Z. Martin-Luther Univ. Halle-Wittenberg, 1952, v. 2, S. 411.
352. Flood H., Brunborg J. Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Forh., 1941, v. 14, S. 40.
353. Brown E. E., Griffiths F. A. Inorg. Syn., 1953, v. 4, p. 80.
354. Morette A. C. r. Acad. Sci., 1910, v. 65, p. 152.
355. Пешковский В. В., Воробьев Н. И. ЖНХ, 1965, т. 10, с. 1433.
356. Roscoe H. E. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1869, v. 159, p. 679.
357. Морозова М. П., Большакова Г. Б. Вестн. ЛГУ, сер. физ. и химия, 1960, № 2, с. 160.
358. Ephraim F., Ammann E. Helv. Chem. Acta, 1933, v. 16, p. 1273.
359. Klemm W., Hoschek E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1936, Bd 226, S. 359.
360. Kubaschewski O., Evans S. L., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry, 4 ed., Pergamon Press, Oxford, London, N. Y., 1967, p. 304.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ III

1. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. ГИТЛ, 1950.
2. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1960, с. 255.
3. Taylor A. X-Ray Metallography. Washington, 1961, p. 962. (Есть русский перевод: Тейлор А. Рентгеновская металлография. Изд-во «Металлургия», 1965).
4. Boyd R. N., Wakeham H. R. R. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, 958.
5. Barrett C. S. Acta Crystall., 1957, v. 10, p. 58.
6. Terrey H., Wright C. M. Phil. Mag., 1928, v. 6, p. 1055.
7. McKeehan L. W., Cioffi P. P. Phys. Rev., 1922, v. 19, p. 444.
8. Wolf M. Z. Phys., 1929, Bd 53, S. 72.
9. Hermann C., Ruhemann M. Z. Krist., 1932, Bd 83, S. 136.
10. Mehl R. F., Barrett C. S. Trans. AIME, 1930, v. 575, p. 88.
11. Grdenic D. Quart. Revs London Chem. Soc., 1965, v. 19, № 3, p. 303.
12. В книге «Gmelins Handbuch der Anorg. Chem.», 8-Aufl., 1960, S.—N. 34, Lif. 1.
13. Herz W. Z. anorg. Chem., 1919, Bd 105, S. 171.
14. Sapper A., Biltz W. Z. anorg. Chem., 1931, Bd 198, S. 1811.
15. Gruneisen E., Sckell O., Dönitz W. Ann. Phys., 1934, Bd 19, S. 387.
16. Dewar J. Chem. News, 1902, v. 85, p. 277.
17. Neuburger M. C. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1933, Bd 212, S. 40.
18. Neuburger M. C. Z. Krist., 1936, Bd 93, S. 1.
19. Mellet J. W. Proc. Roy. Soc., 1877, v. 26, p. 71.
20. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad., 1911/12, v. 47, p. 347.
21. Vicentini G., Omodei D. Atti. Acad. Torino, 1887/88, v. 23, p. 38.
22. Stott V., Bigg P. H. В сб. «Int. Crit. Tabl.», 1927, Bd 2, S. 458.
23. Blankenstein F. Z. Phys., 1925, Bd 31, S. 202.
24. Jaeger W., Steinwehr H. Z. Instr., 1926, Bd 46, S. 105.
25. Batuecas T., Casado F. L. Revista R. Acad. Cienc. Madrid, 1945, v. 39, p. 321.
26. Beattie J. A. a. o. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1940/42, v. 74, p. 371.

27. Van Laar J. J. Acad. Amsterdam Versl., 1920/21, Bd 29, S. 49.
28. Beuder J., Koenigsberger J. Phys. Z., 1918, Bd 19, S. 410.
29. Bigg P. H. Brit. J. Appl. Phys., 1964, v. 15, p. 1111.
30. Hill D. M. Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 620.
31. Grüneisen E., Scell O. Ann. Phys., 1934, Bd 19, S. 387.
32. Dewar J. Proc. Roy. Soc., 1902, v. 70, p. 237.
33. Haber F., Kerschbaum F. Z. Electrochem., 1914, Bd 20, S. 296.
34. Beattie J. A. a. o. Proc. Acad. Arts. Sci., 1941, v. 71, p. 371.
35. Carpenter L. G., Oakley F. H. Phil. Mag., 1931, v. 12, p. 514.
36. Grüneisen E., Sckell O. Ann. Phys., 1934, Bd 19, S. 387.
37. Biswas S. C. J. Indian Chem. Soc., 1928, v. 5, p. 561.
38. Endo H. Sci. Rep. Tôhoku University, 1924/25, v. 13, p. 193.
39. Smits A., Müller G. J., Z. Phys. Chem., 1937, Bd 36, S. 288.
40. Grünmach L. Phys. Z., 1902, Bd 3, S. 134.
41. Eucken A. Z. Phys. Chem., 1942, Bd 55, S. 163.
42. Douglas T. B., Ball A. F., Giunings D. C. J. Research Natl. Bur. Standarts, 1951, v. 46, p. 334.
43. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I, II. Изд. АН СССР, 1962.
44. Stull D. R. a. o. JANAF Thermochemical Tables NASA, 1965.
45. Stull D. K., Sinke C. C. В сб. «Advances in chemistry», Ser. 18, Amer. Chem. Soc. Washington, 1956, p. 128.
46. Stimson H. F. J. Res. NBS, 1942, v. 42, p. 209.
47. Stille U. Messen und Rechnen in der Physik, Braunshweig, 1955, S. 103.
48. Micheli L. J. A. Phil. Mag., 1927, v. 3, p. 395.
49. Burdon R. S. Trans. Farad. Soc., 1932, v. 28, p. 866.
50. Brown H. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 2564.
51. Kamball C. Trans. Farad. Soc., 1946, v. 42, p. 526.
52. Brown R. C. Phil. Mag., 1928, v. 6, p. 1044.
53. Диденко А. М., Покровский Н. Д. ДАН СССР, 1941, т. 31, с. 233.
54. Пугачевич П. П. ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 648.
55. Кикоин И. К. и др. ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 124.
56. Новиков Е. Р., Шелданов С. И. Журнал ПМТФ, 1965, т. 4, с. 168.
57. Neumann K., Ramolla B. Z. Phys. Chem., 1961, Bd 29, S. 145.
58. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, 1961, с. 178.
59. Poindexter F. E. Phys. Rev., 1925, v. 26, p. 859.
60. Nernst W. Monatsh. Chem., 1930, v. 55, p. 1.
61. Halban H. H. Helv. Phys. Acta, 1934, v. 7, p. 856.
62. Mayer H. Z. Phys., 1931, Bd 67, S. 240.
63. Knudsen M. Ann. Physik, 1909, Bd 4, S. 179.
64. Egerton A. C. Phil. Mag., 1917, v. 33, p. 33.
65. Praundler Z. Ann. Physik, 1897, Bd 2, S. 63.
66. Morley E. Z. physik Chem., 1904, Bd 49, S. 95.
67. Morley E. Phil. Mag., 1904, v. 6, p. 662.
68. Villiers M. A. Ann. chim. phys., 1913, v. 30, p. 588.
69. Ramsay W., Young S. J. Chem. Soc., 1886, v. 49, p. 37.
70. Hertz H. Wied. Ann., 1882, Bd 2, S. 177.
71. Menzies A. W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1919, v. 41, p. 1783.
72. Gebhardt A. Ber. Deutsch. Phys. Ges., 1905, Bd 3, S. 184.
73. Smith A., Menzies A. W. C. Z. physik. Chem., 1927, Bd 130, S. 90.
74. Rodebush W. H., Dixon A. L. Phys. Rev., 1925, v. 26, p. 85.
75. Young S. J. Chem. Soc., 1891, v. 59, p. 629.
76. Millar R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 3003.
77. Schneider A., Schupp K. Z. Electrochem., 1944, Bd 50, S. 163.
78. Smith A., Menzies A. W. Ber. Deutsche Phys. Ges., 1905, Bd 7, S. 184.
79. Smith A., Menzies A. W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1910, v. 32, p. 1449.
80. Spedding F. H., Dye J. L. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 581.

81. Cailletet L., Collardeau A., Riviere B. Compt. Rend., 1900, v. 130, p. 1585.
82. Bernhardt F. Physik. Z., 1926, Bd 26, S. 265.
83. Laby J. Phil. Mag., 1908, v. 6, p. 789.
84. Smith A., Menzies A. W. Edinb. Proc., 1911, v. 30, p. 552.
85. Van Laar J. J. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1928, Bd 171, S. 42.
86. Dauphinel T. M. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 389.
87. Справочник «Landolt—Bornstein Tabellen», 6 Auflage, Bd 1, Teil 1, Springer, 1950.
88. Busey R. H., Giaque W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 806.
89. Мухачев Г. А., Бородин В. А., Посконин Ю. А. ЖФХ, 1965, т. 39, с. 2033.
90. Schmah N. G., Barthel J., Kaloff H. Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1965, S. 183.
91. Sugawara S., Sato T., Minamijama T. Bull. JSME, 1962, v. 5, n. 20, p. 711.
92. Uchida H. Trans. JSME, 1941, v. 17 (62), p. 70.
93. Kubashevski O., Evans E. L. Thermochemistry in metallurgy, N. Y., 1958, p. 227.
(Есть русский перевод первого издания.
Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
94. Hansen J. Ber. Deut. Chem. Ges., 1909, Bd 42, S. 210.
95. Crafts E. H., Regnault V. Phys. Trans., 1892, v. 182, p. 119.
96. Kordes E., Raaz F. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1929, Bd 181, S. 232.
97. Beattie J. A., Blaisdell B. E., Kaminsky J. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 1937, v. 71, p. 361.
98. Hoeven B. J. C., Keesom P. H. Phys. Rev., 1964, v. 135, № 3A, p. 631.
99. Smith P. L., Wolcott N. M. Phil. Mag., 1956, v. 1, p. 854.
100. Pickard G. L., Simon F. E. Proc. Phys. Soc., 1948, v. 61, p. 1.
101. Simon A. Z. phys. Chem., 1923, Bd 107, S. 279.
102. Simon F. Ann. Phys., 1922, Bd 68, S. 241.
103. Pollitzer F. Z. Elektrochem., 1913, Bd 19, S. 513.
104. Pollitzer F. Z. Elektrochem., 1911, Bd 17, S. 5.
105. Henning E. Wärmetechnische-Richtwerte, Berlin, 1938, S. 59.
106. Rodebush W. H., Rodebush E. B. сб. «Int. Crit. Tables», Bd 5, 1929, S. 15.
107. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1950, № 477, p. 109.
108. Pollitzer F. Z. Elektrochem., 1911, Bd 17, S. 75.
109. Eucken A. Ber. Deut. Chem. Ges., 1916, Bd 18, S. 18.
110. Järvinen K. K. Z. Phys. Chem., 1920, Bd 96, S. 367.
111. Russel A. Z. Phys., 1912, Bd 13, S. 59.
112. Barnes J., Cooke D. Phys. Rev., 1903, v. 16, p. 65.
113. Winkelmann L., Naccari D. Pogg. Ann., 1876, v. 159, p. 163.
114. Курбатов В. ЖРФХО, 1902, т. 34, с. 659.
115. Winkelmann L., Naccari D. Wied. Ann., 1890, v. 36, p. 897.
116. Rossini F. D. a. o. Selected Values of chemical Thermodynamics properties, U. S. NBS, Circ. 500, Washington, 1952, p. 199.
117. Cubicciotti D. J. Phys. Chem., 1966, v. 1970, p. 2410.
118. Dixon A. L., Rodebush W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 1167.
119. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. L.—N. Y. — Toronto, 1928, p. 720.
120. Prigogine J., Raulier S. Physica, 1944, v. 9, p. 396.
121. Naccart A. Atti. Acad. Torino, 1888, v. 23, p. 594.
122. Hirobe H. J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, 1, 1925/29, v. 1, p. 155.
123. Kamerlingh-Onnes H. X., Holst G. Proc. Acad. Soc. Amsterdam, 1914, v. 17, p. 760.
124. Barchall H. Z. Electrochem., 1911, Bd 17, S. 341.
125. Dewar J. Proc. Roy. Soc., 1914, v. A89, p. 158.

126. Koref F. Ann. Phys., 1911, v. 36, p. 49.
127. Brönsted G. Z. Electrochem., 1912, Bd 18, S. 714.
128. Regnault V. Ann. Chim. Phys., 1843, v. 9, p. 322.
129. Martinen F., Tuhenen C. Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math., 1922, v. 1, p. 11.
130. Dulong M., Petit K. Ann. Chem. Phys., 1818, v. 7, p. 13.
131. Douglass R. L., Peterson R. G., Phillips N. E. Proc. 7-th. Intern. Conf. Low. temp. Phys., Toronto, 1960, p. 403 (Publ. 1961).
132. Bridgman P. W. Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 898.
133. Кострюков В. Н., Стрелков П. Г. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 1825.
134. Dickson F. W., Tunnel J. J. Amer. Mineralogist, 1959, v. 44, p. 471.
135. Petterson E. J. Pract. Chem., 1881, v. 24, p. 135.
136. Scheel K. В сб. «Landolt—Börnstein Tabellen, V.», Erg. Bd 2, 1931, S. 1170.
137. Roth W. A. В сб. «Landolt—Börnstein Tabellen, V.», 1923, S. 1242.
138. Roth W. A. Kautschuk, 1943, v. 19, p. 1.
139. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III. Металлургиздат, 1934.
140. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines. Bull., 1960, № 584, p. 122.
141. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2-d ed. Toronto—N. Y.—L., 1950, p. 537.
142. Kolsky H. G., Gilmer R. M., Gilles P. W. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 494.
143. Person C. C. Ann. Chim. Phys., 1849, v. 27, p. 252.
144. Langlois P. Compt. rend., 1886, v. 103, p. 1009.
145. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad., 1911, v. 47, p. 347.
146. Polittzer G. Z. Electrochem., 1911, Bd 17, S. 10.
147. Koref A. Ann. phys., 1911, Bd 36, S. 56.
148. Randall M., Langford A. Int. Crit. Tabl., 1925, v. 7, p. 259.
149. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines. Bull., 1936, № 393, pp. 77, 136.
150. Person C. C. Pogg. Ann., 1847, v. 70, p. 310.
151. Konowaloff N. Z. Phys. Chem., 1887, Bd 1, S. 39.
152. Kurbatoff W. Z. Phys. Chem., 1903, Bd 43, S. 104.
153. Greenwood H. C. Z. Phys. Chem., 1911, Bd 76, S. 484.
154. Wehnelt P., Muscéleanu R. Verh. deut. phys. Ges., 1912, Bd 14, S. 1032.
155. Slette E. Soc. Fenn. Comm., 1913, v. 4, p. 128.
156. Muscéleanu R. Bull. Acad. Belg., 1913, v. 156, p. 145.
157. Forcrand R. Compt. rend., 1913, v. 156, p. 1648.
158. Playfair L., Joule J. P. Mem. Chem. Soc., 1845, v. 2, p. 401.
159. Egerton A. C. G. Phil. Mag., 1917, v. 6, p. 33.
160. Fogler M. F., Rodebush W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1923, v. 45, p. 2080.
161. Брицке Э. В. и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
162. Eucken A. Metallw., 1936, Bd 15, S. 63.
163. Daan A. H. Iowa State Coll., J. Sci., 1955, v. 29, p. 400.
164. Honig R. Rev. techn. J., 1957, v. 28, p. 195.
165. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines. Bull., 1935, № 383, p. 112.
166. Wagman D. D. a. o. Nat. Bur. Stand. (U. S.), Techn. Note 270-4, May 1969, Washington, p. 1.
167. Carlson K. D., Giller P. W., Thorn R. J. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 2725.
168. Kelley K. K., King E. G. U. S. Bur. Mines. Bull., 1961, № 592, p. 64.
169. Hirschfeld J., Stevenson D., Eyring H. J. Chem. Phys., 1937, v. 5, p. 896.
170. Kubaschewski O. Z. Electrochem., 1950, v. 54, p. 288.
171. Herzberg G. Spectra of Diatomic Molecules, N. Y., 1950, p. 537.

172. Гейдон А. Г. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949, с. 209.
173. Sprengenberg H. J. Z. Chem., 1963, Bd 3, S. 315.
174. Kullerud G. Carnegie Instr. Washington, Year Book, 1965, v. 64, p. 193.
175. Справочник «Landolt—Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen». Berlin, Göttinge, Heidelberg, 6-ed. Bd 1, T14, 1955, S. 165.
176. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961, с. 425.
177. Макеев А. А., Копачкий Н. А. Изв. вузов. Физика, 1969, № 10, с. 160.
178. Миколайчук А. Г., Дутчак Я. И. Минералогический сборник львовского государственного университета, 1965, т. 19, с. 368.
179. Treadwell W. D., Shaufelberger F. Helv. Chem. Acta., 1946, Bd 29, S. 1936.
180. Cartis O. L. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 2461.
181. Беленький Б. Ф., Савицкий Г. В. Вестник Львовского государственного университета, сер. физ., 1965, № 2, с. 63.
182. Rinse E. Rec. trav. Chem., 1928, v. 47, p. 28.
183. Ющенко А. И., Цейдлер А. А. Ученые записки Центрального научно-исследовательского института оловянной промышленности, Новосибирск. Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1964, вып. 2, с. 33.
184. Penfield V. Amer. J. Sci., 1885, v. 40, p. 191.
185. Clarke E. M. Const. of Nature, 1888, v. 3, p. 59.
186. Melville H. W. Amer. J. Sci., 1890, v. 45, p. 290.
187. Spring H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1894, Bd 7, S. 371.
188. Allen G., Grenshaw D. Amer. J. Sci., 1912, v. 34, p. 41.
189. Allen G., Grenshaw D. Z. anorg. Chem., 1913, Bd 79, S. 125.
190. Kalkmeyer J., Bigvoct R. Acad. Wet. Amst., 1924, v. 33, p. 327.
191. Lehmann H. Z. Kryst., 1924, Bd 60, S. 379.
192. Spring B. Bull. Acad. Belg., 1894, v. 28, p. 238.
193. Tiede B., Schiede S. Ber. Deut. Chem. Ges., 1920, Bd 53, S. 1717.
194. Zenghelis X. Z. phys., 1907, Bd 57, S. 105.
195. Krafft L., Damm Z. Ber. Deut. Chem. Ges., 1907, Bd 40, S. 477.
196. Biltz W. Z. anorg. Chem., 1908, Bd 59, S. 279.
197. Schauf G. Jahrb. geol. Reich., 1891, Bd 41, S. 349.
198. Berkowitz J., Marquart J. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 275.
199. Goldfinger P., Jeunehomme M. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2851.
200. Aurvillius B., Carlsson J. B. Acta Chem. Scand., 1958, v. 12, p. 1297.
201. Hsiao C. M., Schlechten A. W. J. Metals, 1952, v. 4, p. 65.
202. Spandau G., Klanberg V. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, Bd 295, S. 309.
203. Rinse D. Rec. Trav. Chim. Bas., 1928, v. 47, p. 28.
204. Медведев В. А. и др. В справочнике «Термические константы веществ». Изд. ВИНТИ, 1968, с. 12.
205. Исакова Р. А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1968, с. 184.
206. Braune H., Peter S., Heveling V. Z. Naturforsch., 1951, Bd 6a, S. 32.
207. Russel A. S. Z. Phys., 1912, Bd 13, S. 61.
208. Spring W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1894, Bd 7, S. 377.
209. Kopp C. H. Lieb. Ann., 1865, Bd 1, S. 26.
210. Regnault V. Ann. chim. Phys., 1841, Bd 3, S. 129.
211. Streintz S. Boltzm. Festschr., 1904, S. 1996.
212. De la Rive M. Bibl. Univ. Geneve, 1840, Bd 28, S. 36.
213. Sella G. Ges. Wiss. Gött., 1894, S. 311.
214. Miething H. Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper, Halle a. d. s., 1920, S. 20, 30.

215. Крестовников А. Н., Вендрих М. С., Фейгина Е. И. В сб. *Металлургия цветных металлов (труды МИЦМЗ)*, № 26. Metallurgizdat, 1957, с. 233.
216. King E. G., Weller W. W. U. S. Bur. Mines. Rept. Invest. № 6001, 1962, p. 1/4.
217. Britske E. V., Kapustinskii A. F. Z. Anorg. Chem., 1932, Bd 205, S. 155.
218. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1934, № 371, p. 35, 61.
219. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1949, № 476, p. 116.
220. Varet R. Ann. chem. Phys., 1896, Bd 8, S. 240.
221. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1937, № 406, p. 51.
222. Preuner G., Schupp K. Z. Phys. Chem., 1910, Bd 68, S. 129.
223. Berthelot M. Ann. Chem. Phys., 1875, Bd 4, S. 185.
224. Tomsen J. Therm. Unters., 1886, v. 6, p. 455.
225. Pelabon H. Bull. Soc. chim. France Ser. 3, 1901, v. 25, p. 777.
226. Маколкин И. А. ЖФХ, 1942, т. 16, с. 18.
227. Goats J. R., Coll A. G., Gray E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 73, p. 3796.
228. Bonefačić A. Croat. chem. acta, 1963, v. 35, № 3, p. 195.
229. Heparath W. Phil. Mag., 1824, v. 64, p. 321.
230. Karsten C. J. B. Schweiggers J. Chem. Phys., 1832, Bd 65, S. 394.
231. Герасимов Л. И., Крестовников А. Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III. Metallurgizdat, 1936.
232. Thomsen J. J. Prakt. Chem., 1875, v. 11, p. 233.
233. Nernst W. Z. Phys. Chem., 1888, Bd 2, S. 23.
234. Varet R. Ann. Chem. Phys., 1896, Bd 8, S. 103.
235. Shibata F. L. E. J. Chem. Soc. Japan., 1931, v. 52, p. 402.
236. Shibata F. L. E., Kobayashi J., Furukawa G. T. J. Chem. Soc., Japan, 1931, v. 52, p. 409.
237. Schwarz C. V. Arch. Eisenhüttenw., 1953, Bd 24, S. 285.
238. Thompson H. W. J. Amer. Chem. Soc., 1906, v. 28, p. 731.
239. Donovan R. Ann. Phil., 1819, Bd 14, S. 241.
240. Graham G. Phil. Mag., 1834, v. 3, p. 401.
241. Bruns W., Pfördten A. Ber. Deut. Chem. Gzs., 1888, Bd 21, S. 2010.
242. Fourcroy T. J. Ecol. Polytl., 1806, v. 6, p. 312.
243. Shada A. J. Chem. Soc., 1896, v. 69, p. 1667.
244. Colson M. A. C. r. Acad. sci., 1899, v. 128, p. 1105.
245. Barfold E., Schada A. J. Pract. Chem., 1888, v. 38, p. 441.
246. Laruelle P. C. r. Acad. Sci., 1955, v. 241, p. 802.
247. Laruelle P. Ann. chimie, 1960, v. 5, p. 1315.
248. Aurivillius B., Heidenstam O. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, № 10, p. 1993.
249. Aurivillius B., Carlsson J. B. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1069.
250. Swanson H. E., Fuyat R. U., Ugrinic G. M. U. S. Nat. Bur. Stand. Circ. 539, Tl. 3, 1954, p. 35/7.
251. Roth W. L. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 277.
252. Aurivillius B. Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 685.
253. Swanson H. E. a. o. U. S. Nat. Bur. Stand. Circ. 539, Tl. 9, 1960, p. 39.
254. Roger M., Dumas G. Ann. Chem. Phys., 1821, Bd 92, p. 408.
255. Boullay P. Ann. Chem. Phys., 1831, v. 3, p. 266.
256. Playfair L., Joule J. P. Mem. Chem. Soc., 1845, v. 3, p. 84.
257. Joule J. P., Playfair L. Quart. J. Chem. Soc., 1848, v. 1, p. 121.
258. Schröder J. Pogg. Ann. Jub., 1874, p. 432.
259. Scoch E. P. Amer. Chem. J., 1903, v. 29, p. 32.
260. Zachariassen W. Z. phys. Chem., 1927, Bd 128, S. 421.
261. Levi J. Gasz. chem. Ital., 1928, v. 58, p. 417.
262. Cohen E., Addink N. W. H. Z. Phys. Chem., 1934, Bd A, 168, S. 202.

263. Kokkoros P. A., Reutzeperis P. Z. Kristallogr., 1963, Bd 119, № 3—4, p. 234.
264. Aurivillius K. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 852.
265. Krustinsons J. Z. Physik. Chem., 1930, Bd A 150, S. 310.
266. Regnault V. Ann. Chim. Phys., 1841, Bd 1, S. 129.
267. Kopp C. H. Lieb. Ann., 1865, Bd 3, S. 289.
268. Russel A. S. Z. Phys., 1912, Bd 13, S. 59.
269. Gunter P. Ann. Physik, 1916, Bd 51, S. 828.
270. Bauer T. W., Johnston Z. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2217.
271. Internat. Crit. Tables, 1929, v. 5, p. 90.
272. Gunter P. Proc. Phys. Soc., 1894, v. 13, p. 234.
273. Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, N. Y.—L., 1923, p. 452.
274. Fried F. Z. Phys. Chem., 1929, Bd 123, S. 406.
275. Ishikawa F., Kimura G. The Sexaquiut, Being a Collection of Papers Dedicated to Y. Osaka, Kyoto, 1927, p. 255.
276. Shibata F. L. E., Murata F. J. Chem. Soc. Japan, 1931, v. 52, p. 3938.
277. Shibata F. L. E., Kobayashi I., Furukawa G. J. Chem. Soc., Japan, 1931, v. 52, p. 404.
278. Wyneken J. Z. Physik. Chem., 1928, Bd A136, S. 146.
279. Braune H., Knoke S. Z. Phys. Chem., 1931, Bd 152, S. 419.
280. Hart D. J. Phys. Chem. 1952, v. 56, p. 202.
281. Bauer T. W., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2217.
282. Thomsen J. Therm. Unters., 1883, v. 3, p. 376.
283. Berthelot M. Ann. Chim. Phys., 1883, v. 29, p. 234.
284. Nernst W. Z. Phys. Chem., 1888, Bd 2, S. 27.
285. Thomsen J. Z. Phys. Chem., 1888, Bd 2, S. 21.
286. Varet R. C. r. Acad. sci., 1896, v. 12, p. 622.
287. Varet R. Ann. Chim. Phys., 1896, Bd 8, p. 79.
288. Wieland K. J. Chim. Phys., 1948, v. 45, p. 3.
289. Brönsted J. N. Z. Phys. Chem., 1888, Bd 2, S. 750.
290. Berthelot M. C. r. Acad. sci., 1898, v. 127, p. 143.
291. Brönsted J. N. Z. Phys. Chem., 1909, Bd 65, S. 84.
292. Taylor G. B., Hullet G. A. J. Phys. Chem., 1912, v. 17, p. 565.
293. Taylor G. B., Hullet G. A. J. Phys. Chem., 1913, v. 29, p. 234.
294. Ishikawa F. Bull. Inst. Phys. Chem. Research. Tokyo, 1929, v. 2, p. 111.
295. Randall M., Langford N., McGray J. Int. Crit. Tabl., 1930, v. 7, p. 259.
296. De Kay Thompson M. The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of thirty-two Metals, N. Y., 1942, p. 56.
297. Brewer L. Chem. Rev., 1953, v. 52, p. 10.
298. Long L. H. Quart. Rev., 1953, v. 7, p. 134.
299. Schwarz C. V. Arch. Eisenhüttenw., 1953, Bd 24, S. 285.
300. Garret A. B., Hirschler A. E. J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 299.
301. Echols E. Chem. News., 1882, p. 189.
302. Schoch J. Amer. Chem. J., 1887, v. 5, p. 104.
303. Taylor G. B., Hullet G. A. J. Phys. Chem., 1913, v. 17, p. 565.
304. Hullet G. A., Taylor G. B., J. Amer. Chem. Soc., 1922, v. 44, p. 1443.
305. Stock A., Zimmermann W. Monatsh. Chem., 1929, v. 53/54, p. 786.
306. Rotmund D. Z. phys. Chem., 1899, v. 1, S. 74.
307. Allemand A. J. Z. Elektrochem., 1910, Bd 16, S. 263.
308. Pelabon H. C. r. Acad. Sci., 1899, v. 129, p. 825.
309. В книге «Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie», Quecksilber, S—N 34, Tl. B—Lif. 2, 1967, S. 434.
310. Thirsk H. R. Proc. Phys. Soc., 1953, v. B66, p. 129.
311. Swanson H. E., Tatge E. U. S. N. B. S. Circ., 1953, № 539, Tl. 1, p. 73.
312. Farquarson J., Heymann E. Trans. Farad. Soc., 1953, v. 31, p. 1004.
313. Playfair L., Joule J. P. Mem. Chem. Sci., 1845, v. 2, p. 5.

314. Schiff H. Lieb. Ann., 1858, Bd 108, S. 21.
315. Meyer V. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1905, Bd 47, S. 399.
316. Timofejew G. Z. Phys. Chem., 1911, Bd 78, S. 308.
317. Hainsworth W. R., McInnes D. A. J. Amer. Chem. Soc., 1922, v. 44, p. 1021.
318. Havighurst R. J. Amer. J. Sci., 1925, v. 10, p. 15.
319. Klemm W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1929, v. 152, p. 235.
320. Гуревич В. Г., Вейдт В. П. ЖОХ, 1932, т. 2, с. 556.
321. Klemm W., Tilk W., Mullenheim S. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1928, Bd 176, S. 1.
322. Carnelley T. J. Chem. Soc., 1876, v. 29, p. 489.
323. Ruff O., Bahlau G. Ber. Deut. Chem. Ges., 1918, Bd 51, S. 1752.
324. Klemm W., Biltz W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1926, Bd 152, S. 226.
325. Ruff O., Schneider R. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1928, Bd 170, S. 42.
326. Klemm W., Biltz W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1926, Bd 152, S. 225.
327. Neumann K. Z. Phys. Chem., 1942, Bd A191, p. 284.
328. Hückel W. Anorganische Strukturchemie, Stuttgart, 1948, S. 474.
329. Stelzner K., Niedersculte G., Wiedemann E. Verh. Deut. Phys. Ges., 1905, Bd 3, S. 159.
330. Smith C. A., Calvert R. P. J. Amer. Chem. Soc., 1916, v. 38, p. 801.
331. Smith C. A., Menzies A. W. C. Z. Phys. Chem., 1911, Bd 76, S. 251.
332. Neumann K., Lichtenberg E. Z. Phys. Chem., 1939, Bd A184, S. 89.
333. Jung G., Ziegler W. Z. Phys. Chem., 1930, Bd A150, S. 139.
334. Smith C. A., Menzies A. W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1910, v. 32, p. 1541.
335. Maier C. G. U. S. Bur. Mines Techn. Papers, 1925, № 360, p. 47.
336. Справочник «Landolt—Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen». Berlin, Göttingen, Heidelberg, Tl. 2a, 1960, S. 50.
337. Eucken A. Z. Phys., 1909, Bd 10, S. 586.
338. Brönsted J. N. Z. Electrochem., 1912, Bd 18, S. 714.
339. Magnes A. Ann. Phys., 1910, Bd 31, S. 397.
340. Regnault V. Ann. Chem. Phys., 1841, v. 1, p. 129.
341. Magnus A. Ann. Phys., 1912, Bd 31, S. 597.
342. Marignak C. Arch. Sci. Phys. Nat., 1868, Bd 33, S. 169.
343. Schottky H. Phys. Z., 1909, Bd 10, S. 634.
344. Sponer H. Z. Phys. Chem., 1931, Bd B11, p. 425.
345. Neumann K. Z. Physik. Chem., 1942, Bd A191, S. 284.
346. Smith C. A., Menzies A. W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1910, v. 32, p. 1541.
347. Kelley C. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1932, № 350, p. 32, 56.
348. Дрозин Н. Н. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 788.
349. Wieland K. Nature, 1945, v. 156, p. 504.
350. Thomsen J. Therm. Unter., 1883, v. 3, p. 376.
351. Varet R. Bull. Soc. Chim. France, 1895, v. 13, p. 759.
352. Varet R. Ann. Chem. Phys., 1896, v. 7, p. 98.
353. Thomsen J. Sistematiske Gennemførte Termokemiske Undersøgelers Numeriske og Teoretiske Resultater, København, 1905, S. 268.
354. Wolf L. Z. Electrochem., 1914, Bd 20, S. 19.
355. Braune H., Koref F. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1914, Bd 87, S. 175.
356. Gerke R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1922, v. 44, p. 1684.
357. Lewis G. N., Brighton G. J. Amer. Chem. Soc., 1917, v. 39, p. 1906; Rossini F. D. Bur. Stand. J. Res., 1932, v. 9, p. 679.
358. Fichte R. Die Thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
359. Shibata F. L., Oda S., Furukawa S. J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A., 1930/31, v. 1, p. 55.
360. Ellis J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1916, v. 38, p. 737.
361. Ishikawa F., Kimura G., Murooka T. Sci. Rept. Tohoku Univ., I, 1932, v. 21, p. 455.
362. Jahn-Held W., Jellinek K. Z. Electrochem., 1936, Bd 42, S. 401.

363. Roth W. A., Bertram A. Z. Phys. Chem., 1937, Bd A179, S. 445.
364. Grzybowski A. K. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 550.
365. Anderson H. W., Bromley L. A. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1115.
366. Gupta S. R., Hills G. J., Ives D. J. G. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 1874.
367. Bichowsky F. R., Rossini F. D. The Thermochemistry of the Chemical Substances, N. Y., 1936, p. 278.
368. Brewer L. a. o. Natl. Nucl. Energy Ser. Div., 1950, IV, v. 19B, p. 76.
369. Lewis G. N., Gibson G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1917, v. 39, p. 2544.
370. De Kay Thomson M. J. Amer. Chem. Soc., 1906, v. 28, p. 731.
371. Hills G. J., Ives D. J. R. J. Chem. Soc., 1951, v. 179, p. 318.
372. Жук Н. П. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 1523.
373. Latimer W. M. The Oxidation States of the Elements and thier Potentials in Aqueous Solutions, N. Y., 1952, p. 177.
374. Villa H. J. Soc. Chem. Ind. (London), 1950, v. 69, Suppl. № 1, p. 9.
375. Cubicciotti D., Eding H., Jonson J. W. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 2989.
376. Swanson H. E., Tatge E. N. B. S. (U. S.), Cirk., 1953, № 539, v. 1, p. 74.
377. Schiff H. Ann. Chem., 1858, v. 108, p. 21.
378. Karsten C. J. B., Schweiggers C. J. Chem. Phys., 1832, v. 65, p. 394.
379. Schröder H. Ann. Physik, 1859, Bd 107, S. 113.
380. Hardin W. L. J. Amer. Chem. Soc., 1896, v. 18, p. 990.
381. Орлов Г. И. ЖРФХО, 1896, т. 28, с. 715.
382. Van Nest J. S. Z. Krist., 1910, Bd 47, S. 265.
383. Papadopoulos M. N., Giaque W. F. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2049.
384. Ruff O., Bahlau G. Ber. Deut. Chem. Ges., 1918, Bd 51, S. 1752.
385. Tournoux C. Ann. Chim. Phys., 1919, v. 11, p. 225.
386. Biltz W., Mau C. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1925, Bd 148, S. 170.
387. Гуревич В. Г., Вендт В. П. ЖОХ, 1932, т. 2, с. 555.
388. Bockris J. O' M., Pilla A., Barton J. L. Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine, 1962, v. 7, p. 59.
389. Brackett T. E., Hornung E. W., Hopkins T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4155.
390. Foote H. W., Martin N. A. Amer. Chem. J., 1909, v. 41, p. 451.
391. Prideaux E. B. R. J. Chem. Soc., 1910, v. 97, p. 2032.
392. Janz G. J., McIntyre J. D. E. J. Electrochem. Soc., 1962, v. 109, p. 842.
393. Jonson J. W., Silva W. J., Cubicciotti D. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1169, p. 2985.
394. De Marignac C. C. Arch. Sci. Phys. Nat., 1868, v. 33, p. 194.
395. Jonker W. P. A., Carnelley T., Williams A. J. Chem. Soc., 1878, v. 33, p. 281.
396. Carnelly C. T., Carleton-Williams W. J. Chem. Soc., 1880, v. 37, p. 125.
397. Padoa M., Tibaldi C. Atti. Acad. Nazl. Lincei Rend., 1903, v. 12, p. 158.
398. Kempf R. J. Pract. Chem., 1909, v. 2, p. 201.
399. Van Nest J. S. Z. Krist., 1910, Bd 47, S. 263.
400. Johnston F. M. G. J. Amer. Chem. Soc., 1911, v. 33, p. 779.
401. Jonker W. P. A. Chem. Weekblad., 1909, Bd 6, S. 1035.
402. Sandonini C. Gazz. Chim. Ital., I, 1914, v. 44, p. 290.
403. Bermann A. G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1926, Bd 157, S. 83.
404. Topol L. E., Ransom L. D. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1339.
405. Cubicciotti D., Eding H., Johnson J. W. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 2989.
406. Сталл Д. Р. Таблицы давления паров неорганических веществ. ИЛ, 1949.
407. Phillips G. F., Dixon B. E., Lidzey R. G. J. Sci. Food. Agr., 1959, v. 10, p. 604.
408. Johnston F. M. G. J. Amer. Chem. Soc., 1911, v. 33, p. 777.

409. Faraday M., Arcoovsky G., Zenghalis, D. J. Sci., 1821, v. 10, p. 354.
410. Vignon J. Compt. Rend. Acad. Sci., 1894, v. 118, p. 1099.
411. Braune H., Knoke S. Z. Physik. Chem., 1931, Bd A152, S. 409.
412. Fischer W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1933, Bd 313, S. 97.
413. Ruf R., Treadwell W. D. Helv. Chim. Acta., 1954, Bd 37, S. 1941.
414. Wiland K. Z. Physik, 1932, Bd 77, S. 157.
415. Fischer W., Bilts W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1928, Bd 176, S. 81.
416. Richter V. Ber. Deut. Chem. Ges., 1886, Bd 19, S. 1057.
417. Evans E. J. Phil. Mag., 1916, v. 31, p. 55.
418. Prideaux E. B. R. J. Chem. Soc., 1910, v. 97, p. 2038.
419. Bergmann A. G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1926, Bd 157, S. 84.
420. Treyer G., Meyer G. Z. Anorg. Chem., 1892, Bd 2, S. 1.
421. Braune H., Engelbrecht G. Z. Phys. Chem., 1932, Bd 19, S. 303.
422. Eastman E. D., Rodebush W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1818, v. 40, p. 489.
423. Stock A., Zimmermann W. Monatsh., 1929, v. 53—54, p. 786.
424. Shibata Z., Niwa K. J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. III, 1934/38, v. 2, p. 183.
425. Schmidt G. C., Walter R. Ann. Physik, 1923, Bd 72, S. 565.
426. Samuel R., Lorenz L. Z. Physik, 1924, Bd 59, S. 53.
427. Bergmann A. G. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1926, Bd 157, S. 83.
428. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines, Bull., 1935, № 383, p. 69.
429. Справочник «Landolt-Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen». Berlin, Göttingen, Heidelberg, 6. Aufl., Bd 2, Tl. 4, 1961, S. 247.
430. Johnson J. W., Silva W. J., Cubicciotti D. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1169.
431. Ewald R., Ransom L. D. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1339.
432. Brönsted J. N. Z. Electrochem., 1912, Bd 18, S. 714.
433. Корр G. Phil. Trans. Roy. Soc., 1865, v. 155, p. 71.
434. Regnault V. Ann. Chim. Phys., 1841, v. 2, p. 129.
435. Дорошевский А. Г., Раковский А. В. ЖРФХО, 1909, т. 41, с. 1110.
436. Saguely T. J. Chem. Soc., 1882, v. 41, p. 317.
437. Beckmann E. Z. Anorg. Chem., 1907, Bd 55, S. 178.
438. Randall M., Langford R. Int. Crit. Table, 1927, v. 11, p. 159.
439. Prideaux E. B. R. J. Chem. Soc., 1910, v. 97, p. 2032.
440. Maier C. G. U. S. Bur. Mines Techn. Pap., 1925, № 360, p. 47.
441. Fischer W. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1933, Bd 211, S. 321.
442. Prideaux E. B. R. J. Chem. Soc., 1910, v. 97, p. 2036.
443. Wiedemann G. Ber. Deut. Phys. Ges., 1905, Bd 7, S. 159.
444. Klemperer W., Lindeman L. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 397.
445. Randall M., Langford R. Int. Crit. Table, 1924, v. VII, p. 259.
446. Nernst W. Z. Phys. Chem., 1883, Bd 2, S. 23.
447. Varet R. Ann. Chim. Phys., 1896, v. 7, p. 97.
448. De Kay Thompson M. J. Amer. Chem. Soc., 1906, v. 28, p. 731.
449. Карапетянц М. Х. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 186.
450. Chernick C. L., Skinner H. A., Wadsö J. Trans. Farad. Soc., 1956, v. 52, p. 1088.
451. Anderson H. W., Bromley L. A. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1115.
452. Christensen J. J. a. o. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 130.
453. Latimer W. M. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2. Aufl., N. Y., 1952, p. 176.
454. Braune H., Knoke S. Z. Phys. Chem., 1931, Bd A152, S. 409.
455. Wieland K. W. J. Chim. Phys., 1948, v. 45, p. 3.
456. Васильев В. П., Васильева В. Н. ЖФХ, 1963, т. 37, с. 1089.
457. Kondratjev V. Z. Phys. Chem., 1931, Bd B11, S. 470.
458. Sponer H. Z. Phys. Chem., 1931, Bd B11, S. 425.

459. Wieland K. Z. Phys. Chem., 1939, Bd 42, S. 422.
460. Wieland K. Helv. Chim. Acta, 1941, Bd 24, S. 1285.
461. Cottrell T. L. The Strengths of Chemical Bonds, 2nd ed., London, 1958, p. 286.
462. Wieland K. Z. Elektrochem., 1960, Bd 64, S. 761.
463. Stelzner K., Niederschulte G. Verh. Deut. phys. Ges., 1925, Bd 7, S. 159.
464. Neumann K. Z. Phys. Chem., 1942, Bd A191, S. 284.
465. Kuřaschewski O., Evans S. L., Alcoc C. B. Metallurgical Thermochemistry, 4 ed., Pergamon Press, Oxford, London, N. Y., 1967, p. 304.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ IV

1. Martin A. J., Moore A. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 85.
2. Кантор П. Б., Красовицкая Р. М., Кисель А. Н. ФММ, 1960, т. 10, с. 835.
3. Гиндин И. А. и др. ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 802.
4. Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D. Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. Wiley, 1967.
5. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.—Л., ГИТЛ, 1950.
6. Neuburger M. C. Z. Krystall., 1935, Bd A92, S. 474.
7. Справочник «Strukturbericht», 1940, Tl. I, S. 95.
8. Wickoff N. G. Crystal Structures, 2-ed., Interscience, v. 1, 1963, Tabl. 3.
9. Maskay K. G., Hill N. A. J. Nucl. Mater., 1963, v. 8, p. 263.
10. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под ред. А. П. Зефирова. Атомиздат, 1965.
11. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad., 1927, v. 62, p. 215.
12. Richards T. W., Hall L. P., Mair B. J. J. Amer. Chem. Soc., 1928, v. 50, p. 3309.
13. Эверест Д. А. Химия бериллия. Изд-во «Химия», 1968, с. 163.
14. Горохов Л. Н., Никитин О. Т. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 224.
15. Герцберг Г. Молекулярные спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, 1948, с. 330.
16. Козман У. Введение в квантовую химию. ИЛ, 1960, с. 306.
17. Чурка W. A. a. o. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 611.
18. Амоненко В. М. и др. ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 977.
19. Baug E., Brunner R. Helv. Chim. Acta, 1934, Bd 17, S. 958.
20. Schuman R., Garrett A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 442.
21. Schuman R., Garrett A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 2279.
22. Holden R. B., Speiser R., Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 66, p. 442.
23. Gulbransen E. A., Andrew K. F. J. Electrochem. Soc., 1950, v. 97, p. 383.
24. Ковтун С. П., Круглых А. А., Павлов В. С. Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, т. 2, с. 177.
25. Ansara I., Bonnier E. B. сб. Conf. Intern. Met. Berillium, Grenoble, 1965, p. 17.
26. Yitake I. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1919, v. 8, p. 99.
27. Нохманн Е., Воммер Н. Z. anorg. Chem., 1941, Bd 248, S. 383.
28. Kubaschewski O., Evans E. L. L. Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1958, p. 227.
29. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, 1961, с. 145.
30. Reynolds J. E. Phil. Mag., 1876, v. 3, p. 38.
31. Humpidge T. S. Proc. Roy. Soc., 1883, v. 35, p. 137.
32. Nilson L. F., Pettersson O., Ber. chem. Gesell., 1880, Bd 13, S. 1459.
33. Lewis E. J. Phys. Rev., 1929, v. 34, p. 1575.

34. Jeager F. M., Rosenbohm E. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1934, v. 37, p. 67.
35. Cristescu S., Simon F. Z. Physik. Chem., 1934, Bd 25, S. 273.
36. Simon F., Ruheman M. Z. Physik. Chem., 1935, Bd 129, S. 321.
37. Ginnings D. C., Douglas T. B., Ball A. F. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1236.
38. Hill R. W., Smith P. L. Phil. Mag., 1953, v. 44, p. 636.
39. Миткина Е. А. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 163.
40. Gmelin E. Compt. rend. Acad. Sci., 1964, v. 259, p. 3459.
41. Guenter A. Phys. Rev., 1966, v. 145, p. 419.
42. Kelley K. K. U. S. Bureau Min. Bulletin, 1961, v. 592, p. 19.
43. Gupta R. P., Dayal B. Phys. Stat. Solidi, 1965, v. 9, p. 87.
44. Stull D. R. JANAF Thermochemical Tables, Dow Chem. Co., Midland Michigan, 1960—1965.
45. Краснов К. С., Светцов В. И. Изв. вузов. Химия и химич. технол., 1963, № 1, с. 167.
46. Walker B. E., Ewing C. T., Miller R. R. J. Chem. Eng. Data, 1962, v. 7, p. 595.
47. Брицке Э. В. и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
48. Kelley K. K. U. S. Bureau of Mines Bull., 1960, № 584, p. 25.
49. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. I. Изд. АН СССР, 1962, с. 797.
50. Rossini F. D. a. o. NBS Circ 500 Washington, 1952, p. 770.
51. Francois D., Contre M. B. сб. «Conf. Intern. sur la Met du Berillium», Grenoble, 1965, p. 201.
52. Kubaschewski O. u. a. Z. Electrochem., 1954, Bd 54, S. 275.
53. Stull D. K., Sinke G. C. Adv. chem. Ser. 18. Amer. Chem. Soc., Washington, 1956, p. 54.
54. Daan A. H. Iowa State Coll. Journ. Sci., 1955, v. 29, p. 400.
55. Honig R. Rev. Techn. Journ., 1957, v. 28, p. 195.
56. Losana L. Alluminio, 1939, v. 8, p. 67.
57. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1949, № 476, p. 23.
58. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1950, № 477, p. 100.
59. Greenbaum M. A. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 791.
60. Kolsky H. G., Gilmer R. M., Gilles P. W. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 494.
61. Cook W. R. Norelcp Rep., 1963, v. 10, № 4, p. 144.
62. Беляев Р. А. Окись бериллия. Госхимиздат, 1962.
63. Smith D. J. Nucl. Mater., 1962, v. 6, p. 265.
64. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 353.
65. Conway J. B., Hein R. A. Nucleonics, 1964, v. 22, p. 71.
66. Latta R. E., Duderstadt E. C., Fryxell R. E. J. Nucl. Mater., 1970, v. 35, № 3, p. 350.
67. Schmidt J. M. Ann. Chim., 1929, v. 11, p. 355.
68. Schneider S. J. Compilation of the Meltin Points of the Metal Oxides, 1963, p. 8.
69. Ruff O. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1913, Bd 82, S. 373.
70. Tiede E., Birnbrauer E. Z. anorg. Chem., 1914, Bd 87, S. 129—168.
71. Ruff O., Lauschke G. Z. anorg. Chem., 1916, Bd 97, S. 73.
72. Wartenberg H., Werth H. Z. anorg. Allgem. Chem., 1930, Bd 190, S. 178.
73. Wartenber H., Rensch H. J., Saran E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1937, Bd 230, S. 257.
74. Lang S. M. a. o. NBS Circ., 1956, p. 1—32.
75. Ольшанский Я. И. ДАН СССР, 1958, т. 59, с. 1105.
76. Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 827.
77. Fixter F., Brunner E. Z. anorg. Chem., 1915, Bd 93, S. 86.

78. Erway N. D., Seifert R. L. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 83.
79. Несмеянов А. Н., Фирсова Л. П. Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 1959, с. 150.
80. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Berillium, S.—N. 26, Berlin, 1930, S. 85.
81. Gunther P. Ann. Physik, 1916, Bd 51, S. 828.
82. Gmelin E. Compt. Rend., 1966, Ser. C262 (20), p. 1452.
83. Magnus A., Danz H. Ann. Physik, 1926, Bd 81, S. 407.
84. Brewer a. o. Natl. Nuclear Energie Ser., Div. IV, 1913. Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. (Ed. L. L. Quill). New York, Toronto, London, 1950, p. 76.
85. Крестовников А. Н. и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургиздат, 1963, с. 192.
86. Кандыба В. В. и др. ДАН СССР, 1960, т. 131, с. 566.
87. Greenbaum M. A., Weiher J., Farber M. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4035.
88. Shomate C. H., Huffman E. H. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 1625.
89. Churney K. L., Armstrong G. T. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1969, v. A73, № 3, p. 281.
90. Родигина Э. Н., Гомельский К. З. ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1828.
91. Victor A. C., Douglas T. B. J. Res. Natl. Bur. Std., 1963, v. 67A (4), p. 325.
92. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Изд-во «Химия», 1968, с. 41.
93. Stull R. JANAF Thermochemical Tables, PB-168370, Clearinghouse, U. S. Dept of Commerce (N. B. S.), 1965.
94. Mielenz W., Wartenberg H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1921, Bd 116, S. 267.
95. Сораух Н., Philips C. Compt. rend., 1923, v. 176, p. 579.
96. Moose J. E., Parr S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1924, v. 46, p. 2656.
97. Balandin A. Z. Phys. Chem., 1926, Bd 121, S. 301.
98. Matignon C., Marchal G. Compt. rend., 1926, v. 183, p. 927.
99. Neumann B., Kröger C., Kunz H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1934, Bd 218, S. 379.
100. Roth W. A., Börger E., Siemonsen H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1938, Bd 239, S. 321.
101. Cosgrove L. A., Snyder P. E. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3102.
102. Смирнов М. В., Чукреев Н. Я. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 2445.
103. Johnson R. E. Staritzky E., Douglass K. M. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2037.
104. O'Brien C. J., Perrin J. R., Perrin J. B. сб. «Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems» (Proc. of the First Conf. Western States Section. The Combustion Institute, Los Angeles, Calif., 2—5 Novemb. 1959). London, Butterworths, 1960, p. 13.
105. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Изд-во «Химия», 1968, с. 41.
106. Stull V. JANAF Thermochemical tables, Dow Chem. Co., Midland, Michigan, 1963.
107. Сораух Н., Philips C. Compt. rend., 1920, v. 171, p. 630.
108. Coughlin J. P. U. S. Bur. Mines Bull., 1954, № 542, p. 11.
109. Eckerlin P., Rabenau A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1960, Bd 304, S. 218.
110. Biltz W., Messerknecht C. Z. anorg. Chem., 1925, Bd 148, S. 157.
111. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов и нитридов. Изд-во «Металлургия», 1965, с. 33.

112. Schik H. L. *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds*, v. 1, Acad. Press, 1966, p. 205.
113. Sato S. *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 1938, v. 34, p. 888.
114. Moser H., *Phys. Z.*, 1936, Bd 37, S. 737.
115. Shomate C. H. *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 368.
116. Kelley K. K., *U. S. Burr. Mines Bull.*, 1937, № 407, p. 30.
117. Carnelley T. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1884, Bd 17, S. 1359.
118. Neumann B., Kröger C., Haebler H. *Z. anorg. Chem.*, 1931, Bd 196, S. 65.
119. Neuman B., Kröger C., Haebler H. *Z. anorg. Chem.*, 1932, Bd 204, S. 81.
120. Schneider A., Stoll E. K. *Z. Elektrochem.*, 1941, Bd 47, S. 527.
121. Schneider A., Schmid H. *Z. Elektrochem.*, 1942, Bd 48, S. 627.
122. Yates R. E., Greenbaum M. A., Farber M. J. *Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 2682.
123. Hoenig C. L. *Dissert. Abstr.*, 1965, v. 25 (10), p. 5549.
124. Справочник «Landolt — Börstein Physikalisch-Chemische Tabellen», v. 3, Berlin, 1936, pp. 2358, 2747.
125. Kellogg H. H. В сб. «The Metal Berillium» (Ed. D. W. White, J. E. Burke), Cleveland Ohio, 1955, p. 51.
126. Mieleitner K., Steinmetz H. *Z. anorg. Chem.*, 1913, Bd 82, S. 94.
127. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954, с. 322.
128. Киреев В. А. *ЖОХ*, 1946, т. 16, с. 1569.
129. Meschi D. J., Searcy A. W. *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1175.
130. Fischer J. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1934, Bd 219, S. 1.
131. Wartenberg H. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1934, Bd 252, S. 136.
132. Livey D. T., Murray P. В сб. «Physicochemical Measurement of High Temperatures» (ed. J. O'M. Bockris, White J. L., Mackenzie J. D.), London, 1959, p. 110.
133. Татевский В. М., Туницкий Л. Н., Новиков М. М. *Оптика и спектроскопия*, 1958, т. 5, с. 521.
134. Biltz W., Kenneke E., *Z. anorg. Chem.*, 1925, Bd 147, S. 176.
135. Thompson C. J., Sinke G. C., Stull D. R. *J. Chem. Eng. Data*, 1962, v. 7, p. 380.
136. Greenbaum M. A. а. о. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 703.
137. Hildenbrand D. L., Murad E. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 1524.
138. Новоселова А. В., Симанов Ю. П. *Ученые записки МГУ*, № 174, 1955, с. 7.
139. Новоселова А. В. *Успехи химии*, 1959, т. 28, с. 33.
140. Левина М. Е. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*, 1965, т. 8, № 2, с. 177.
141. Tylor A. R., Gardner T. E. *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1965, No. 6664 (9), p. 1.
142. Shomate C. H. *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 368.
143. Furukawa G. T., Reilly M. L. *NBS Rept.*, 1964, № 8186, p. 113.
144. Jahnson W. H., Gilliland A. A. *J. Res. NBS*, 1961, v. 65A, p. 59.
145. Lebeau P. *Compt. Rend., Acad. Sci.*, 1898, v. 126, p. 1418.
146. Biltz W., Rahlfs E. *Z. anorg. Chem.*, 1927, Bd 166, S. 351.
147. Lebeau P. *Ann. Chim. Phys.*, 1899, Bd 16, S. 487.
148. Roy D., Roy R., Osborn E. E. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, v. 37, p. 300.
149. Sense K. A., Snyder M. J., Clegg I. W. *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 223.
150. Новоселова А. В. и др. *Вестник МГУ*, № 6, 1958, с. 181.
151. Greenbaum M. A. а. о. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 36.
152. Gildenbrand D. L., Theard L. P. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 3230.
153. Хандамирова Н. Э. и др. *ЖНХ*, 1959, т. 4, с. 2192.
154. Cantor S. J. *Chem. Eng. Data*, 1965, v. 10 (3), p. 237.

155. Glassner A. *A Survey of the Free Energies of Formation of the Fluorides, Chlorides and Oxides, of the Elements to 2500 °K*, Washington, 1957, p. 14/19.
156. Blaue J. A., Greenbaum M. A. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 1069.
157. Sense K. A. *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 453.
158. Новоселова А. В. *ЖНХ*, 1956, т. 1, с. 2670.
159. Ефименко J. *NBS Rept.*, 1963, July № 8034.
160. Карапетьянц М. Х. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, вып. 18, 1954, с. 97.
161. Акишин П. А., Спиридонов В. П. *Кристаллография*, 1957, т. 2, с. 475.
162. Greenbaum M. A., Arin M. L., Farber M. J. *Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1191.
163. Beck G. Z. *anorg. Chem.*, 1929, Bd 182, S. 332.
164. Brewer L. M. *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics*. N. Y.—Toronto—L., 1950, p. 3.
165. Шишочкин В. П. *ЖОХ*, 1954, т. 24, с. 745.
166. Карапетьянц М. Х. *ЖФХ*, 1956, т. 30, с. 593.
167. Колесов В. П., Попов М. М., Скуратов С. М. *ЖНХ*, 1959, т. 4, с. 1233.
168. Siemonsen H. Z. *Elektrochem.*, 1951, Bd 55, S. 357.
169. Churney K. L. N. B. S. *Rept.*, № 8033, 1963.
170. Matignon C., Marchal G. *Compt Rend.*, 1926, v. 183, p. 927.
171. Смирнов М. В., Чукреев Н. Я. *ДАН СССР*, 1959, т. 127, с. 1066.
172. Кувыркин О. Н. и др. *ЖФХ*, 1960, т. 34, с. 343.
173. Schmidt J. M. *Bull. Soc. chim. France*, 1926, v. 39, p. 1686.
174. Furby E., Wilkinson K. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, v. 14, p. 123.
175. McDonald R. A., Detting F. L. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 3839.
176. Klemm W. Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, 1926, Bd 152, S. 235.
177. Hönigschmid O., Birckenbach L. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1922, Bd 55, S. 8.
178. Fricke R., Schützdecker H. *Z. anorg. Chem.*, 1923, Bd 131, S. 137.
179. Messerknecht C., Biltz W. *Z. anorg. Chem.*, 1925, Bd 148, S. 155.
180. Hampe W. *Ch. Ztg*, 1887, Bd 11, S. 846.
181. Lebeau P. *Ann. Chim. Phys.*, 1899, Bd 16, S. 493.
182. Pollak J. H. *J. Chem. Soc.*, 1904, v. 85, p. 604.
183. Schmidt J. M. *Ann. Chim.*, 1929, Bd 10, S. 35.
184. Rahlfs O., Fischer W. Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, 1933, Bd 211, S. 349.
185. Fischer W., Rahlfs O. *Z. Elektrochem.*, 1932, Bd 38, S. 592.
186. Buchler A., Klemperer W. *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 29, p. 121.
187. Рябчиков Л. Н., Тихинский Г. Ф. *ФММ*, 1960, т. 10, с. 635.
188. Greenbaum N. A., Yates R. E., Farber M. J. *Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1802.
189. Hildenbrand D. L., Knight D. T. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 1260.
190. Matignon C., Marchal G. *Bull. Soc. Chim.*, 1926, Bd 39, S. 167.
191. Nilson L. F., Pettersson O. *Ber. Deut. Ges.*, 1884, Bd 17, S. 987.
192. Spitzin V. J. *Z. anorg. Chem.*, 1930, Bd 189, S. 347.
193. McDonald R. A., Detting F. L. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 3839.
194. Ко Н. С. а. о. *J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 254.
195. Pollak J. H. *Proc. chem. Soc.*, 1904, v. 20, p. 61.
196. Mielenz W., Wartenberg H. Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, 1921, Bd 116, S. 267.
197. Matignon C., Marchal G. *Compt. Rend.*, 1925, v. 181, p. 859.
198. Kubaschewski O., Evans S. L., Alcock C. B. *Metallurgical Thermochemistry*, 4-ed., Pergamon Press, Oxford, London, N. Y., 1967, p. 304.
199. Beaver W. C. В кн. «The Metal Berillium» (ed. by D. M. White and J. E. Burke). *The American Society for Metals*, Cleveland, 1955, p. 573.
200. Mallett M. W. а. о. *J. Electrochem. Soc.*, 1954, v. 101, p. 298.
201. Staritzky E. *Anal. Chem.*, 1956, v. 28, p. 915.
202. Teitel R. *Atomic Energy Comm., Rpt. AEC D 2251*, 1958.

203. Oishi Y., Hamano Y. Osaka Kogyo Gijutsu Scikenjo Kiho, 1957, v. 8, p. 89.
204. Brewer L. a. o. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. In: Thermodynamics, McGraw-Hill, N. Y., 1950.
205. Chupka W. A., Berkowitz J. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 611.
206. Pollack B. D. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 587.
207. Муратов Ф., Новоселова А. В. ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 334.
208. Neely J. J., Teeter C. E., Trice J. B. J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 363.
209. Baboin J. French Patents, 1193790 (1959).
210. Quirk J. Reactor Handbook, 1955, v. 3, p. 98.
211. Blachnik R. O. G., Gross P., Hayman C. Trans. Farad. Soc., v. 66, p. 1058.
212. Motzfeldt K. Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, p. 495.

Яков Иванович Герасимов
Александр Николаевич Крестовников
Сергей Иванович Горбов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Том V

Редактор К. С. Чернявский Технический редактор Э. А. Кулакова

Сдано в набор 29/VI 1972 г. Подписано в печать 4/I 1973 г. Т-01611
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 20,30.
Тираж 3 000 экз. Заказ 1847. Изд. № 5259. Цена 1 р. 23 к.

Издательство «Металлургия» Москва, 119034, 2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, Ленинград, ул. Моисеенко, 10