

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

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

IV



ИНСТИТУТ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ 1966

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ IV

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

СПРАВОЧНОЕ РУКОВОДСТВО



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Москва 1966

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

АННОТАЦИЯ

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

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

ОТ АВТОРОВ

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

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

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

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

ГЛАВА I
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

Кристаллическая структура алюминия. Для алюминия с содержанием 99,9986% Al характерна кристаллическая структура типа A_1 , пространственная группа O_h^5 , число атомов в элементарной ячейке равно 4. При 25° С $a = 4,04147 \text{ \AA}$, при 18° С $a = 4,0408_0 \text{ \AA}$ [1], зависимость a от $t^\circ \text{ С}$ [2]:

$t^\circ, \text{ С}$	0	100	200	300	400	500	600
$a, \text{ \AA}$	4,039 ₁	4,048 ₆	4,059 ₂	4,070	4,082 ₀	4,094 ₇	4,108 ₇

Плотность алюминия. По данным ряда авторов (1845—1925 гг.), плотность металлического алюминия колеблется от 2,50 до 2,800 г/см³ [3].

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

Температура, °С	20—100	100—200	200—300	300—400	400—500	500—600
Коэффициент линейного расширения \times $\times 10^6$	23,8	25,5	27,5	29,5	31,5	33,5

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

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

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

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

Давление насыщенного пара и температура кипения алюминия

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

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

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

Таблица 1
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ

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

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

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

и Приселков с сотрудниками [15]:

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

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

Сведений о давлении насыщенного пара твердого алюминия в литературе нет.

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

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

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

Уравнения Несмеянова

Для Al (тв)

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

Для Al (ж)

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

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

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

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

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения алюминия

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

Таблица 4
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ

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

Продолжение табл. 4

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

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

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

Таблица 6
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ

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

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

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

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

Таблица 7

УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение	Авторы	Литературный источник
$c_p = 0,2070 + 0,000115t$	Томлинсон	[39]
$c_p = 0,2116 + 0,00009507t$	Наккари	[40]
$c_p = 0,2220 + 0,00005t$	Ричардс	[41]
$c_p = 0,2220 + 0,0001t$		
$c_p = 0,20890 + 0,00016186t - 0,000294246t^2 + 0,000461182t^3$	Бонтшефф	[42]
$c_p = 5,60 + 4,4 \cdot 10^{-3} t (0 - 100^\circ\text{C})$	Рекомендовано ICT	[43]
$c_p = 5,87 + 2,3 \cdot 10^{-3} t (200 - 300^\circ\text{C})$		
$c_p = 5,90 + 2,63 \cdot 10^{-3} t (100 - 590^\circ\text{C})$	Келли	[44]
$c_p = 4,94 + 2,96 \cdot 10^{-3} T$		

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

Таблица 8

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

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

¹ Определено как разность энтальпий ниже и выше точки плавления.

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

Таблица 9

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

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

Келли [58] зависимость теплоты испарения от температуры выражает следующим уравнением: $L_{исп} = 65680 - 200 T$.
 Значения теплоты возгонки по различным литературным данным даны в табл. 10.

Таблица 10

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ АЛЮМИНИЯ

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

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

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

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

Энтальпия, энтропия, изобарные потенциалы, функция Ф''

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

Таблица 11

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО АЛЮМИНИЯ, кал/моль [63]

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

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

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

Энтальпия твердого алюминия

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

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

Таблица 12

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8]

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

Энтальпия газообразного алюминия

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

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

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

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

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

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

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

Автор принимает, что удельная теплоемкость алюминия изменяется от 0,201 при 0°С до 0,2894 при 550°С и в точке плавления равна 0,308.

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

По Ричардсу [67], энтальпия 1 г алюминия при нагреве от 0°С до точки плавления (включая и теплоту плавления) равна 258,3 кал/г.

Леверье [68] для подсчета энтальпии алюминия принимает, что его теплоемкость постоянна и равна 0,22 от 0 до 300°С и 0,30 от 300 до 350°С. Энтальпия убывает на 10 кал в интервале 530—560°С и на 0,46 кал в интервале 540—600°С.

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

для твердого

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

для жидкого

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

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

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

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

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

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

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

Т, °К	S_T^0 кал/град·г-атом	Т, °К	S_T^0 кал/град·г-атом
298	6,77	600	11,11
300	6,80	700	12,17
400	8,49	800	13,15
500	9,91	900	14,03

Таблица 16

ЭНТРОПИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [8]

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

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

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

T, °K	2800	2900	3000
S_T^0 , кал/град · г-атом	50,50	50,67	50,84

Энтропия плавления алюминия. Принимая для теплоты плавления алюминия при 933°K величину 2500 кал/г-атом, получаем

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 17

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

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

§ 2. ОКИСЛЫ АЛЮМИНИЯ

Полуокись алюминия Al_2O (г) ($M = 69,9624$)

Энтальпия, энтропия и функция Φ' Al_2O (г).
Энтальпия, энтропия и функция Φ' для Al_2O , заимствованные в справочнике Глушко и др. [76], представлены в табл. 18—20.

Таблица 18

ЭНТАЛЬПИЯ Al_2O (г), ПО ГЛУШКО [76]. кал/моль

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

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

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

Таблица 20

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 21

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

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

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

Таблица 22

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

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

Моноксид алюминия AlO ($M = 42,9809$)

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

Келли [79] предлагает следующее уравнение зависимости теплоемкости AlO от температуры:

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

Энтальпия AlO (г). Для зависимости энтальпии AlO (г) от температуры Келли [79] рекомендует уравнение

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

Значения энтальпии AlO приведены в табл. 23 и 24.

Таблица 23

ЭНТАЛЬПИЯ AlO (г), ПО КЕЛЛИ [79], кал/моль

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

Таблица 24

ЭНТАЛЬПИЯ AlO (г), по [76], кал/моль

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

Энтропия AlO (г). Значения энтропии AlO (г) приведены в табл. 25 и 26.

Таблица 25

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

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

Таблица 26

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

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

Функция Φ' AlO (г). Величина функции Φ' для AlO (г) приведены в табл. 27.

Таблица 27

ФУНКЦИЯ Φ' АЮ (г), кал/мол-град [76]

Т, °К	Φ'	Т, °К	Φ'	Т, °К	Φ'
—	—	2100	60,184	4100	65,969
293,15	45,005	2200	60,577	4200	66,183
298,15	45,124	2300	60,954	4300	66,392
400	47,213	2400	61,316	4400	66,596
500	48,831	2500	61,665	4500	66,796
600	50,180	2600	62,001	4600	66,992
700	51,342	2700	62,325	4700	67,184
800	52,365	2800	62,638	4800	67,373
900	53,279	2900	62,941	4900	67,558
1000	54,108	3000	63,234	5000	67,740
1100	45,866	3100	63,519	5100	67,919
1200	55,563	3200	63,795	5200	68,094
1300	56,210	3300	64,063	5300	68,266
1400	56,813	3400	64,323	5400	68,436
1500	57,378	3500	64,576	5500	68,603
1600	57,910	3600	64,823	5600	68,767
1700	58,413	3700	65,064	5700	68,929
1800	58,889	3800	65,299	5800	69,088
1900	59,341	3900	65,528	5900	69,245
2000	59,772	4000	65,751	6000	69,399

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

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

Значения теплоты образования и изобарного потенциала АЮ (г) приведены соответственно в табл. 28 и 29.

Таблица 28

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ АЮ (г), ПО КУЛИНУ [89], кал/моль

Т, °К	ΔH_T^0	Т, °К	ΔH_T^0	Т, °К	ΔH_T^0	Т, °К	ΔH_T^0
<i>Твердая</i>		800	8500	1100	5500	1600	4000
298,16	10000(±500)	900	8500	1200	5000	1700	4000
400	9500	931,7	8500	1300	5000	1800	3500
500	9500	<i>Жидкая</i>		1400	4500	1900	3500
600	9000	931,7	6000	1500	4500	2000	3000
700	9000	1000	5500				

Таблица 29

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ АЮ (г), ПО КУЛИНУ [89], НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ БРЮЕРА И СЕРСИ, кал/моль

Т, °К	ΔZ^0	Т, °К	ΔZ^0	Т, °К	ΔZ^0	Т, °К	ΔZ^0
<i>Твердая</i>		800	-6000	1100	-11000	1600	-18000
298,16	4000(±2500)	900	-8000	1200	-12500	1700	-19500
400	1500	931,7	-8500	1300	-14000	1800	-21000
500	-500	<i>Жидкая</i>		1400	-15000	1900	-22000
600	-2000	931,7	-8500	1500	-16500	2000	-23000
700	-4000	1000	-9500				

Оксид алюминия Al_2O_3 ($M = 101,9612$)

Кристаллическая структура Al_2O_3 . Для окиси алюминия Al_2O_3 известны три кристаллические модификации:

α - Al_2O_3 (корунд) — решетка ромбоэдрическая, тип $R_{o/r}$ — SBD 51, пространственная группа D_{3d}^6 — $R\bar{3}c$. $a = 5,12 \text{ \AA}$; $\alpha = 55^\circ 17'$;

β - Al_2O_3 — решетка гексагональная тип $H_{4,6/2,3}$ — SBD 56 (β -корунд), пространственная группа D_{6h}^4 — $C_{6/mmc}$, $a = 5,62 \text{ \AA}$; $c = 22,5 \text{ \AA}$; $c/a = 4,06$;

γ - Al_2O_3 — решетка кубическая, тип $c_{0/r/4/}$ — SBH 11 (шпиль), пространственная группа O_h^7 — $Fd\bar{3}m$, $z = 8$;

γ' - Al_2O_3 — решетка кубическая (гранцентрированная?), $a = 3,95 \text{ \AA}$.

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

Свойства природного корунда и искусственно полученной окиси алюминия резко различны; кроме того, они зависят от предыдущей обработки. Так для глинозема прокаленного при 600—1200°, плотность изменяется от 2,82 до 3,92 г/см³.

Плотность корунда принимается равной 4 [4].

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

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

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

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

Таблица 30

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА Al_2O_3

Температура		Давление мм рт. ст.	Литературный источник	Температура		Давление мм рт. ст.	Литературный источник
t, °C	T, °K			t, °C	T, °K		
1835	2108,2	9	[106]	2125	2398,2	750	[106]
2065	2338,2	140		2210	2483,2	760	
2190	2463,2	749		2360	2633,2	6	[107]
1830	2105,2	7		2490	2763,2	22	
1840	2115,2	11		2580	2853,2	53	[108]
1930	2203,2	108		2980	3253,2	760	
2018	2291,2	230					
2070	2343,2	300					

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

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

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

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

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

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

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

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

Данные Стэлла приведены в табл. 31.

Таблица 31

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА Al_2O_3 , ПО СТЭЛЛУ [184]

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

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

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

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

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

Таблица 32

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Al_2O_3 (тв)

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

Таблица 33

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Al_2O_3 (тв)

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

*1 Чистый, продажный препарат фирмы Кальбаум, прокаленный.
*2 Искусственный Al_2O_3 .
*3 Сапфир.
*4 Корунд из Китая.
*5 Чистый окисел, кристаллизованный из расплава.
*6 Искусственный Al_2O_3 .
*7 Окись с 99,71% Al_2O_3 .
*8 Al_2O_3 , предварительно нагретый до 1800° C.

Таблица 34

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Al_2O_3 , кал/г · град

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Кубашевский и Эванс [6] дают уравнение

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

Глушко и др. [81] предлагают следующее уравнение:

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

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

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

Таблица 35

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ Al_2O_3

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

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

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

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

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

Таблица 36

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Al_2O_3 , кал/моль

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

* α -корунд.
** γ -корунд.

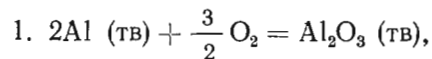
Таблица 37

РЕКОМЕНДОВАННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ Al_2O_3

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

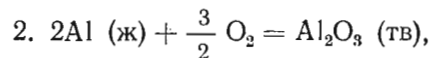
Настоящий справочник рекомендует $\Delta H_{298} = -400400 \pm \pm 300$ кал/моль.

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



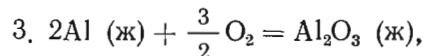
$$\Delta H_T' = -399970 + 0,07T + 1,07 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,41 \cdot 10^{-5}T^{-1},$$

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



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

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



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

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

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

Таблица 38

ЗАВИСИМОСТЬ ΔH^0 И ΔZ^0 , КАЛ/МОЛЬ, ОБРАЗОВАНИЯ Al_2O_3 , ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО КУЛИНУ [89]

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

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

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

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

Таблица 39

ЭНТАЛЬПИЯ Al_2O_3 , КАЛ/МОЛЬ

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

Таблица 40

ЭНТАЛЬПИЯ Al_2O_3 , кал/моль [76]

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

Энтропия Al_2O_3 . Тредвелл и Терезеби [124], экстраполируют теплоемкости при низких температурах от 0 до 90° K, получили для энтропии Al_2O_3 следующее значение:

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

Паркс и Келли [109] получили более высокую цифру

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

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

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

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

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

Таблица 41

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

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

Таблица 42

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

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

Таблица 43

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

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

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

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

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

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

Функция Φ' для Al_2O_3 . В табл. 44 приведены значения Φ' , вычисленные Глушко [76].

Таблица 44

ФУНКЦИЯ Φ' ДЛЯ Al_2O_3 , кал/град·моль, ПО ГЛУШКО [76]

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

Энтропия образования Al_2O_3 . По Келли [72], энтропия образования Al_2O_3 составляет $-74,58$ э. е.

Брюер [105] дает значение энтропии образования Al_2O_3 на $\frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 \Delta S_{298}^0 = -24,8$ э. е., т. е. на $\text{Al}_2\text{O}_3 \Delta S_{298}^0 = -74,4$ э. е.

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

Изобарный потенциал образования Al_2O_3 . Изобарный потенциал образования Al_2O_3 при 298°K из элементов $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$ представлен в табл. 45.

Таблица 45

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Al_2O_3 , кал/моль

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

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

Тредвелл и Терезеби [124] подсчитали изобарный потенциал образования Al_2O_3 от комнатной температуры до 2600°K с помощью уравнения Нернста из оцененных и дополненных авторами термических данных (табл. 46). Кроме того, полученные величины изобарных потенциалов они сравнили:

а) в температурном интервале $360\text{--}460^\circ\text{K}$ с величинами э. д. с. хлорно-алюминиевой цепи, изученной авторами, и данными Фишера и Гевера, изучавшими реакцию действия хлористого водорода на Al_2O_3 :

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

в) в интервале $1930\text{--}2160^\circ\text{K}$ с величинами, вычисленными из реакции восстановления Al_2O_3 углеродом до металлического алюминия, при условии, что при высоких температурах алюминий растворяет заметные количества карбида алюминия. Во всех случаях получено удовлетворительное совпадение.

Таблица 46

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ Al_2O_3 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [124]

Температура		$-\Delta Z^0$ кал/моль	Температура		$-\Delta Z^0$ кал/моль
°С	°К		°С	°К	
20	293,1	371450	1126,8	1400	287174
25	298,1	371077	1226,8	1500	279411
26,8	300	370924	1326,8	1600	271592
126,8	400	363576	1426,8	1700	264064
226,8	500	356034	1526,8	1800	255941
326,8	600	348645	1626,8	1900	248260
426,8	700	341061	1726,8	2000	240428
526,8	800	333699	1826,8	2100	232762
626,8	900	326268	1926,8	2200	223943
656,8	930	324026	2026,8	2300	217360
726,8	1000	318629	2046,8	2320	215824
826,8	1100	310561	2126,8	2400	209915
926,8	1200	302798	2226,8	2500	202428
1026,8	1300	294910	2326,8	2600	194997

Ланге [143] рассчитал ΔZ_T^0 для реакции образования Al_2O_3 , приняв по Келли теплоемкости:

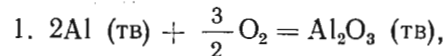
$$Al(ж) C_p = 7,00 \text{ (3\% до } 1000^\circ C);$$

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

$$O_2 C_p = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T - 1,88 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$Al_2O_3 C_p = 22,08 + 8,97 \cdot 10^{-3} T - 5,23 \cdot 10^{-2} \text{ (5\%, до } 1500^\circ C)$$

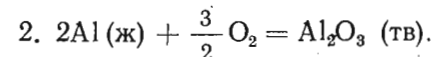
и теплоту образования $\Delta H_{298}^0 = -399040 \pm 240$ кал/моль, найденную Снайдером и Сельтцем [152] и использовав стандартные энтропии, получил следующие уравнения:



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

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

$$\Delta Z_{298}^0 = -376830;$$

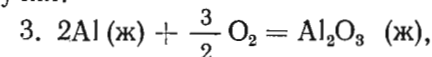


$$\Delta Z_T^0 = -403500 + 9,97T \lg T - 4,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 53,86T.$$

При использовании вместо величин энтропии данных Брюннера [148] для равновесия $Al_2O_3 + 3C \rightleftharpoons 2Al(ж) + 3CO$ (см. ниже, стр. 69) Ланге [143] получил для реакции (2)

$$\Delta Z_T^0 = -386830 + 9,97T \lg T - 4,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 50,57T.$$

Используя для $Al_2O_3(ж)$ $C_p = 36,15$ [24] и $\Delta H_{пл}^0 = 26000$ [104], Ланге получил:



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

а используя данные Брюннера [148, 149] с учетом растворимости Al_2O_3 в $Al(ж)$ — то же уравнение, но в последнем члене $+59,60T$.

Расчеты Ланге для $-\Delta Z_T^0$ $Al_2O_3(тв)$ выше результатов, вычисляемых на основе данных Тредвелла и Терезеби для э. д. с. (см. выше стр. 35) при $400-2000^\circ C$ на $5000-8000$ кал.

На стр. 31 приведены значения ΔZ_T^0 для реакции образования Al_2O_3 , по Кулину, рассчитанные им по третьему закону.

§ 3. СЕРНИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ Al_2S_3 ($M = 150,155$)

Кристаллическая структура Al_2S_3 . Для Al_2S_3 известны три модификации: α , β и γ .

Превращение $\alpha-Al_2S_3 \rightleftharpoons \gamma-Al_2S_3$ происходит при $1000^\circ C$, а $\beta-Al_2S_3$ образуется только в присутствии углерода. α - и $\beta-Al_2S_3$ имеют гексагональную структуру с постоянными решетки:

$$\left. \begin{array}{l} a = 6,423 \text{ \AA} \\ c = 17,83 \text{ \AA} \\ c/a = 2,775 \end{array} \right\} \text{ для } \alpha-Al_2S_3$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 3,579 \text{ \AA} \\ c = 5,829 \text{ \AA} \\ c/a = 1,628 \end{array} \right\} \text{ для } \beta-Al_2S_3$$

Высокотемпературная модификация $\gamma-Al_2S_3$ имеет ромбоэдрическую структуру типа корунда: $a = 6,86 \text{ \AA}$; $\alpha = 56^\circ 16'$ [157].

Плотность Al_2S_3 . Плотность сернистого алюминия по данным различных авторов колеблется от 2,02 до 2,37 [4, 158, 159].

Температура плавления Al_2S_3 . Бильтц и Каспари [159] дают для температуры плавления Al_2S_3 значение $1100 \pm 10^\circ C$. Славинский [4] приводит то же значение. Для AlS дается температура плавления $2100^\circ C$. Кубашевский и Эванс [6] дают значение 1100° .

Давление насыщенного пара Al_2S_3 . При нагревании в вакууме происходит сублимация, сопровождающаяся незначительной диссоциацией. По данным Пикона [160], потери в весе за 1 ч составляют:

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

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования Al_2S_3 . Теплота образования Al_2S_3 по различным литературным данным приведена в табл. 47.

Таблица 47
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Al_2S_3 , кал/моль

$\bar{Q}_p = -\Delta H_{298}^0$	Метод	Автор	Год	Литературный источник
126400	$2Al + 3S_{тв} = Al_2S_3$	Бертело Капустинский,	1897	[161]
172900 ± 400			1951	[162]
121550	$2Al + 3S_{ромб} = Al_2S_3$ (порошок в атмосфере H_2)	Голутвин Коршунов	1950	[163]
140500	—	Славинский	—	[4]
140500	—	Бридке, Капустинский	—	[156]
121600	—	Россини	—	[55]

Для энтропии образования Al_2S_3 Россини [55] рекомендует значение $S_{298}^0 = 23$ кал/моль·град. Для изобарного потенциала образования Россини [55] рекомендует значение

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

§ 4. ГАЛОГЕНИДЫ АЛЮМИНИЯ

Однохлористый алюминий $AlCl$ (г) ($M = 62,4345$)

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

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

Теплота образования $AlCl$ (г). Значения теплоты образования приведены в табл. 48.

Таблица 48

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $AlCl$ (г)

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

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

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

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

(1%; 298 — 2000° K).

Значения энтальпии приведены в табл. 49 и 50.

Таблица 49

ЭНТАЛЬПИЯ $AlCl$ (г), по КЕЛЛИ [79]

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

Таблица 50

ЭНТАЛЬПИЯ $AlCl$ (г), по ГЛУШКО [76]

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

Энтродия и функция Φ' для AlCl (г). Значения энтропии и функции Φ' для AlCl (г), по Келли, приведены в табл. 51 и 52.

Таблица 51
ЭНТРОПИЯ AlCl (г) [76]

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

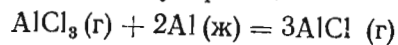
Таблица 52
ФУНКЦИЯ Φ' AlCl (г) [76]

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

Двухлористый алюминий AlCl_2 (г) ($M = 97,8875$)

Прямых экспериментальных данных, позволяющих установить наличие молекул AlCl_2 в парах трехлористого алюминия, в литературе нет.

Хеймгартнер [169], исследуя реакцию



в интервале 878—1383° К, установил, что результаты его исследования не могут быть объяснены, если принять, что в парах над смесью Al и AlCl_3 содержатся только AlCl (г) и AlCl_3 (г); поэтому он предположил, что в условиях его опытов образуется также

AlCl_2 (г) и вычислил теплоту образования газа. Он нашел, что она равна $-76\,000$ кал/моль.

Ранее Мишар [170, 171], определяя энергию связи AlCl_2 —Cl спектрометрически, нашел, что теплота образования AlCl_2 (г) должна превышать по абсолютной величине $-62\,000$ кал/моль.

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

Значения энтальпии, энтропии и Функции Φ' для AlCl_2 (г) приведены в табл. 53—55.

Таблица 53
ЭНТАЛЬПИЯ AlCl_2 (г) [76]

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

Таблица 54
ЭНТРОПИЯ AlCl_2 (г) [76]

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

Таблица 55

ФУНКЦИЯ Φ' AlCl_3 (г) [76]

Т, °К	Φ' кал/моль-град	Т, °К	Φ' кал/моль-град	Т, °К	Φ' кал/моль-град
293,15	59,175	1200	75,524	3500	89,577
298,15	59,349	1400	77,490	4000	91,378
400	62,467	1600	79,213	4500	92,973
500	64,950	1800	80,747	5000	94,403
600	67,053	2000	82,127	5500	95,700
800	70,485	2500	85,076	6000	96,886
1000	73,230	3000	87,508		

Хлористый алюминий AlCl_3 ($M = 133,3405$)

Кристаллическая структура AlCl_3 . Кристаллический треххлористый алюминий имеет сложную гексагональную структуру. Сведения о полиморфизме AlCl_3 в литературе отсутствуют. Тип DO_{131} , пространственная группа D_{3d}^3 или тип DO_{15} , пространственная группа C_{32} , D_3^3 или D_5^3 [90].

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

Плотность AlCl_3 . По данным различных авторов значения плотности AlCl_3 представлены в табл. 56.

Таблица 56

ПЛОТНОСТЬ AlCl_3

Плотность г/см ³	Температура °С	Модификация, вид, состояние	Год	Литературный источник
2,41	25	—	1921	[173]
2,44	25	Сублимированный	1922	[174]
1,33	190	—	1923	[175]
1,28	210	—		
1,23	230	—		
2,445	—	—	1925	[176]
2,44	—	—	1943	[177]

Температура плавления AlCl_3 . Температура плавления, по данным различных авторов (1887—1932 г.), колеблется в пределах от 190 до 194°С. Россини и др. [55] рекомендуют значение 192°С. У Фихте [178] приводится то же значение 192°С. Стэлл [179] дает значение 192,4°С. Кубашевский и Эванс [6] дают значение 193°С. Глушко [76] рекомендует 192,4°С.

Давление насыщенного пара AlCl_3 . Опытные данные различных авторов по давлению насыщенного пара AlCl_3 представлены в табл. 57.

Таблица 5

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА AlCl_3

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

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

Таблица 58

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА AlCl_3 (тв) ПО СТЕЛЛУ [179]

Р, мм рт. ст.	t, °С	Р, мм рт. ст.	t, °С
1	100,0	60	145,4
5	116,4	100	152,0
10	123,8	200	161,8
20	131,8	400	171,6
40	139,9	760	180,2

Майер [184] дает уравнение зависимости давления насыщенного пара $AlCl_3$ от температуры, применимое в пределах 70—180°С:

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

где $A = 115\,000$ дж и $B = 16,24$.

Смит, Мейеринг, Камерманс [190] для давления насыщенного пара $AlCl_3$ на основании своих опытных данных дают уравнения:

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

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

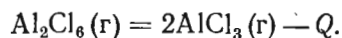
Тредвелл и Терезеби [185] дают уравнение

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

Кубашевский и Эванс [6] на основании данных Келли [58] дают для давления насыщенного пара Al_2Cl_6 следующее уравнение:

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

Диссоциация Al_2Cl_6 в парах. Так как пары треххлористого алюминия при проведении опытов по измерению давления насыщенного пара практически полностью состоят из димеризованных молекул, то для вычисления его теплоты сублимации $AlCl_3$ (кр) = $AlCl_3$ (г) необходимо знать константы равновесия реакции



Эти значения были вычислены Фишером, Ральфсом и Бенцем [185] (605—869°К) и Смитом и Мейерингом [186] (669—816°К) на основании измерений плотности насыщенных паров $AlCl_3$.

Соответственно их уравнения:

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

отсюда теплота диссоциации равна 29 ккал/моль Al_2Cl_6 ;

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

по формуле Клаузиуса — Клапейрона

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

отсюда теплота диссоциации равна 28 ккал/моль Al_2Cl_6 .

Теплоемкость $AlCl_3$. Значения по истинной теплоемкости $AlCl_3$ приведены в табл. 59 и 60.

Таблица 59
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $AlCl_3$,
ПО ФИШЕРУ [188]

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

Таблица 60
ТЕПЛОЕМКОСТЬ $AlCl_3$ (кристаллического
и жидкого) [76]

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

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

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

для $AlCl_3$ (тв)

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

для $AlCl_3$ (ж)

$$C_p = 31,20 (465,6 - 500^\circ K),$$

для $AlCl$ (г)

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

Вышеприведенные уравнения для теплоемкости $AlCl_3$ взяты за основу для расчетов ΔH_T^0 и ΔZ_T^0 образования $AlCl_3$ в работе Фихте [178].

Кубашевский и Эванс [6] для теплоемкости твердого и жидкого $AlCl_3$ приводят те же уравнения, а для газообразного $AlCl_3$, основываясь на данных Гросса, Кампбелла, Кента и Леви [168] и Вилла [188], дают уравнение

$$C_p(g) = 19,8 - 2,64T^2 (\pm 4\%, 298 - 1800^\circ K).$$

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

Таблица 61

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

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

Таблица 62

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ $AlCl_3$

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

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

Таблица 63

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ $AlCl_3$

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

Таблица 64

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ $AlCl_3$

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 65

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

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

Таблица 66

ЭНТАЛЬПИЯ $AlCl_3$, (г) [76]

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

Энтропия $AlCl_3$. Поскольку систематические измерения теплоемкости $AlCl_3$ при низких температурах не проводились, а имеющиеся данные совершенно недостаточны, то все величины для энтропии $AlCl_3$ являются приближенными (табл. 67).

Таблица 67

ЭНТРОПИЯ $AlCl_3$, (тв)

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

Значения энтропии кристаллического, жидкого и газообразного $AlCl_3$ приведены в табл. 68 и 69.

Таблица 68

ЭНТРОПИЯ $AlCl_3$, (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

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

Таблица 69

ЭНТРОПИЯ $AlCl_3$, (г) [76]

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

Функция Φ' $AlCl_3$. Значения функции Φ' кристаллического и жидкого $AlCl_3$ приведены в табл. 70.

Таблица 70

ФУНКЦИЯ Φ' $AlCl_3$, (кристаллического и жидкого) [76]

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

Значения функции Φ' AlCl_3 (г) приведены в табл. 71.

Таблица 71

ФУНКЦИЯ Φ' AlCl_3 (г) [76]

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

Теплота образования AlCl_3 . Теплота образования AlCl_3 определялась многими авторами главным образом путем калориметрического изучения теплот растворения алюминия в соляной кислоте и теплот растворения AlCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в серной кислоте. Более ранние данные принадлежат Томсену [131]. Бертело [132], Ричардсу, Роу и Барджерс [192], Клемму и Танке [193], Роту и Бюхнеру [194], Сабатье [195], Бо [196], Плотникову и Якубсону [197], Фишеру и Геверу [198]. На основании данных этих и других исследователей [199, 150, 200, 201, 202] в справочнике Россини [55] рекомендуется $\Delta H_{298} = -166\,200$ кал/моль. Симонсен [203] определил теплоту образования AlCl_3 прямым сжиганием и получил $\Delta H_{298} = -167\,500 \pm 400$. Кулин [204, 205] измерил теплоты растворения Al и AlCl_3 в соляной кислоте и получил $\Delta H_{298} = -168\,570 \pm 200$ кал/моль, которое следует считать наиболее точным. В табл. 72 приведены значения теплоты образования AlCl_3 , полученные некоторыми авторами, а также величины, рекомендуемые в различных справочниках.

Таблица 72

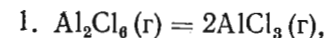
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ, кал/моль

$-\Delta H_{298}^0$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
Теплота образования AlCl_3				
170500	—	1931	Клемм и Танке	[193]
167000	—		Клемм и Якоби	[206]
167900	Растворение	1934	Рот и Бюхнер	[194]
167500 ± 400	Сжигание $\text{Al} + \text{Cl}_2$	1951	Симонсен	[203]
168570 ± 200	Растворение Al и AlCl_3	1956	Кулин	[204, 205]

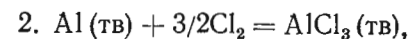
Продолжение табл. 72

$-\Delta H_{298}^0$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
Рекомендуемые величины				
166800		1949	Брицке, Капустинский	[156]
166200		1952	Россини	[55]
166800 ± 800		1958	Кубашевский, Эванс	[6]
166800		1953	Фихте	[178]
168588		1962	Глушко	[76]
Теплота образования Al_2Cl_6 (г)				
306100		1949	Брицке, Капустинский	[156]
303600		1952	Россини	[55]
304600		1958	Кубашевский, Эванс	[6]
Теплота образования AlCl_3 (г) (с учетом теплоты диссоциации Al_2Cl_6)				
142185 ± 150	При 0° K	1962	Глушко	[76]

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

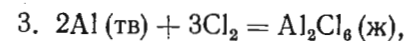


$$\Delta H^0 = 29000.$$

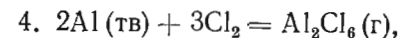


$$\Delta H_T^0 = -166680 - 3,97T + 11,97 \cdot 10^{-3}T^2;$$

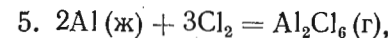
$$\Delta H_{298}^0 = -166800.$$



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



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

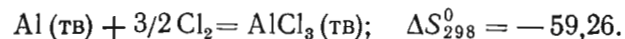


$$\Delta H_T^0 = -308060 - 4,84T - 0,84 \cdot 10^{-3}T^2.$$



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

Энтропия образования AlCl_3 . Из данных для э. д. с. гальванических элементов, обработанных Фихте [178], следует:

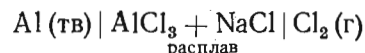


Значения ΔS_T^0 при других температурах могут быть рассчитаны по формуле

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

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

Изобарный потенциал образования AlCl_3 . Тредвелл и Терезеби [124] измерили электродвижущие силы гальванического элемента при 350—500° К



Авторы измерили также давление пара Al_2Cl_6 над расплавами и смогли вычислить E° для реакции $2\text{Al (тв)} + 3\text{Cl}_2 = \text{Al}_2\text{Cl}_6 (\text{г})$.

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

Используя данные Тредвелла и Терезеби и Фишера и Гевера, теплоемкости, рекомендуемые Келли, и теплоту образования $\text{AlCl}_3 (\text{ж})$ ($\Delta H_{298} = -166\,800$ кал/моль), Фихте [178] составил уравнения для реакции образования AlCl_3 с учетом различных агрегатных состояний Al и AlCl_3 . Данные обеих использованных работ вполне удовлетворительно согласуются, средние значения коэффициента при T в нижеприводимом уравнении 2 при использовании всех данных Тредвелла и Терезеби и данных Фишера и Гевера (при большом различии в температурных интервалах исходных данных) получаются равными 41,35; 40,83 и 39,81 соответственно. Так как постоянство коэффициента лучше соблюдается для результатов Фишера и Гевера, то принята последняя величина.

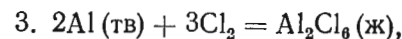
Из данных измерений э. д. с. гальванических элементов Фихте [8] вывел уравнения для изобарного потенциала образования AlCl_3 :

$$1. \text{Al}_2\text{Cl}_6 (\text{г}) = 2\text{AlCl}_3 (\text{г}); \quad \Delta Z_{T_1}^0 = 29000 - 33,92T.$$

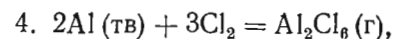
$$2. \text{Al (тв)} + 3/2 \text{Cl}_2 = \text{AlCl}_3 (\text{тв}),$$

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

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



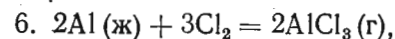
$$\Delta Z_T^0 = -327045 - 64,39T \lg T + 4,06 \cdot 10^{-3}T^2 + 273,64T.$$



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

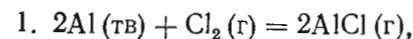


$$\Delta Z_T^0 = -308060 + 11,14T \lg T + 0,84 \cdot 10^{-3}T^2 + 25,61T.$$

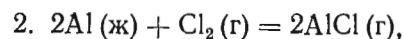


$$\Delta Z_T^0 = -279060 + 11,14T \lg T + 0,84 \cdot 10^{-3}T^2 - 8,31T.$$

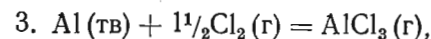
Изобарный потенциал образования AlCl_3 , по [6]:



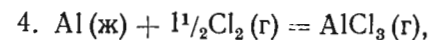
$$\Delta Z_T^0 = -21360 + 11,75T \lg T - 76,5T \quad (298 - 933^\circ \text{ К}).$$



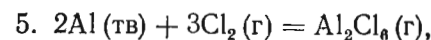
$$\Delta Z_T^0 = -25860 + 11,8T \lg T - 71,9 \quad (933 - 2000^\circ \text{ К}).$$



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



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



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

Однофтористый алюминий AlF (г) ($M = 45,9799$)

Уравнения теплоемкости для AlF (г) получены Уиттом с сотр. [207]:

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

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

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

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

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

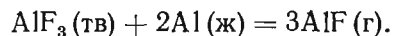
Стандартная теплота образования $\text{AlF}(\text{г})$ из элементов по данным Уитта с сотр. [207] составляет:

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

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

Последняя величина рекомендована Глушко с сотр. [76].

Газообразный AlF , по сообщению Портера [211], является основным газообразным компонентом реакции



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

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

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

Таблица 73

ЭНТАЛЬПИЯ $\text{AlF}(\text{г})$ [76]

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

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

Таблица 74

ЭНТРОПИЯ $\text{AlF}(\text{г})$ [76]

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

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

Таблица 75

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

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

Двухфтористый алюминий AlF_2 ($M = 64,9783$)

Энтальпия $\text{AlF}_2(\text{г})$. Значения энтальпии AlF_2 приведены в табл. 76.

Таблица 76

ЭНТАЛЬПИЯ $\text{AlF}_2(\text{г})$ [76]

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

Энтропия AlF_2 (г). В табл. 77 приведены значения энтропии AlF_2 (г).

Функция Φ' AlF_2 (г). Величины функции Φ' AlF_2 (г) в зависимости от температуры приведены в табл. 78.

Таблица 77
ЭНТРОПИЯ AlF_2 (г) [76]

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

Таблица 78
ФУНКЦИЯ Φ' AlF_2 (г) [76]

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

Фтористый алюминий AlF_3 ($M = 83,9767$)

Кристаллическая структура AlF_3 . Трехфтористый алюминий при низких температурах имеет ромбоэдрическую слоистую структуру; при 727°K происходит полиморфное превращение AlF_3 с небольшим тепловым эффектом [210]. Решетка типа DO_{14} (ReO_3).

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

Плотность AlF_3 . По данным ряда авторов [214—216], до 1930 г. плотность AlF_3 колеблется в пределах $2,882$ — $3,22 \text{ г/см}^3$. У Славинского [4] приводится значение плотности $3,07 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. Данные для температуры плавления AlF_3 , относящиеся к 1913 г. [217, 218], колеблются в пределах 1000 — 1040°C . Достоверные данные по температуре плавления AlF_3 в литературе отсутствуют.

Брюер и др. [183] и Стэлл [179] указывают, что температура плавления AlF_3 лежит выше 1545°K . Глушко и др. [76] из сопоставления соответствующих величин для галогенидов ряда металлов принимают значения температуры плавления $1600 \pm 100^\circ\text{K}$.

Давление насыщенного пара AlF_3 . Масс-спектрометрические исследования, показали, что пар AlF_3 состоит в основном из молекул AlF_3 (менее 2% димеризованных молекул Al_2F_6) [219].

Давление пара AlF_3 измеряли: Ольбрих [220] при 1371 — 1567°K и Нарышкин [221] при 1108 — 1273°K методом струи. Этот метод может давать значительные отклонения давления насыщенного пара от равновесного вследствие экстраполяции скорости движения газа к нулевой скорости. По мнению Евсеева и др. [222], наклон прямой $\lg P - 1/T$, построенный по данным [221], явно неправилен в связи с тем, что прямая построена только по трем точкам.

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

Таблица 79

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА AlF_3

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

Продолжение табл. 79

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

Уравнение зависимости давления насыщенного пара AlF_3 от температуры для своих данных дали Уитт и Бэрроу [207]:

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

и Евсеев с сотр. [222]:

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

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

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

Таблица 80

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ AlF_3 ,
ПО ДАННЫМ СТЭЛЛА [179]

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

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

Температура кипения AlF_3 . Значения температуры кипения AlF_3 по данным Стэлла приведены в табл. 80.

Теплоемкость AlF_3 . При низких температурах (54—296°K) теплоемкость AlF_3 чистотой 99,85% измерил Кинг [226].

Выполненные ранее Стрелковым и Кострюковым [76] измерения теплоемкости AlF_3 в интервале 13—303°K проведены на загрязненном образце и потому дают более низкие значения.

Ниже даны значения теплоемкостей AlF_3 при низких температурах, рекомендуемые Келли [75] на основании данных [226].

$$T, ^\circ\text{K} \dots \dots \dots 10 \quad 25 \quad 50 \quad 100 \quad 150 \quad 200 \quad 298,15$$

$$C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль} \dots (0,01) \quad (0,21) \quad 1,49 \quad 5,96 \quad 10,24 \quad 13,60 \quad 17,95$$

Теплоемкость AlF_3 при обычных температурах измерил Бо[187] в интервале 15—53°С: $\bar{C}_p = 19,26 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$.

Высокотемпературные теплоемкости (энтальпии) AlF_3 измеряли Ляшенко [209] (440—1060°K), Воскресенская и др. (709—1430°K). О'Брайен и Келли [210] (401—1401°K). Последняя работа, по-видимому, проведена с большей точностью. Данные этих авторов представлены в табл. 81.

По данным [76] теплоемкость кристаллического и жидкого AlF_3 приведена в табл. 82.

Таблица 81
ТЕПЛОЕМКОСТЬ AlF_3 ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ [210]

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

Таблица 82

ТЕПЛОЕМКОСТЬ AlF_3 (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

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

Данные [218] охватываются уравнениями Келли [75]:

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

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

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

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

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

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

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

Теплота превращения AlF_3 : $\text{AlF}_3(\alpha) \rightleftharpoons \text{AlF}_3(\beta)$, по данным О'Брайена и Келли [210], при 727°K составляет $L_{727}^0 = 150 \text{ кал/моль}$.

Теплота плавления AlF_3 . Те же авторы [210] нашли для теплоты плавления AlF_3 при 1600°K $L_{1600}^0 = 16000 \text{ кал/моль}$.

Теплота возгонки AlF_3 . Данные различных авторов по теплоте возгонки AlF_3 представлены в табл. 83.

Таблица 83

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ AlF_3 , кал/моль

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

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

76 000 ± 5000 (при 1543°K), 77 000 при (1530°K) и 71 000 ± 1500 кал/моль (при 0°K).

Теплота диссоциации AlF_3 . Портер и Целлер [219] из масс-спектрометрических данных нашли значение теплового эффекта реакции.

Таблица 84

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

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

$\text{Al}_2\text{F}_6(\text{г}) = 2\text{AlF}_3(\text{г})$,
равное при 1000°K $\Delta H^\circ = 48000 \pm 4000 \text{ кал/моль}$
 Al_2F_2 .

Энтальпия AlF_3 . Энтальпию $\text{Al}_2\text{F}_6(\text{кр})$ измеряли Бо [187] и Лашенко [209], однако их данные не точны. Данные О'Брайена [210] и Келли [75] для энтальпии $\text{AlF}_3(\text{тв})$ в интервале $400-1400^\circ \text{K}$ представлены в табл. 84.

Значения энтальпии AlF_3 по [76] приведены в табл. 85 и 86.

Таблица 85

ЭНТАЛЬПИЯ AlF_3 (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

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

Таблица 86

ЭНТАЛЬПИЯ $\text{AlF}_3(\text{г})$ [76]

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

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

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

Для AlF_3 (β)

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

Энтропия AlF_3 . Кинг [226] из своих данных для низкотемпературной теплоемкости AlF_3 получил $S_{298}^0 = 15,89 \pm 0,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, причем на экстраполяцию приходится $S_{51}^0 = 0,56 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Стрелков и Кострюков получили более низкое значение $S_{298}^0 = 14,58 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Используя высокотемпературные теплоемкости [210]; Келли [79] составил таблицу изменения энтропии в интервале $400-1400^\circ \text{ K}$ (табл. 87).

Таблица 87

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ AlF_3 , ПО КЕЛЛИ [79], $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$

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

Значения энтропии AlF_3 , по Глушко [76], приведены в табл. 88 и 89.

Таблица 88

ЭНТРОПИЯ AlF_3 (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

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

Таблица 89

ЭНТРОПИЯ AlF_3 (r) [76]

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

Значения энтропии при $298,15^\circ$, рекомендованные Келли [75] для твердого AlF_3 и для газообразного AlF , соответственно равны $15,89 \pm 0,08$ (подсчитано по третьему закону термодинамики и $51,6 \pm 0,5$) получено из спектроскопических данных).

Функция Φ^1 для AlF_3 . Значения функции Φ^1 для AlF_3 по данным Глушко [76] приведены в табл. 90 и 91.

Таблица 90

ФУНКЦИЯ Φ^1 AlF_3 (КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО) [76]

$T, ^\circ\text{K}$	Φ^1 $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ^1 $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ^1 $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$
<i>Кристаллическая</i>		<i>Жидкая</i>		1500	31,893
293,15	6,419	727	18,212	1600	33,239
298,15	6,576	800	19,856	1600	33,239
400	9,683	900	21,954	1700	35,120
500	12,529	1000	23,897	1800	36,897
600	15,154	1100	25,704	1900	38,580
700	17,586	1200	27,393	2000	40,179
727	18,212	1300	28,979	2100	41,704
		1400	30,476	2200	43,157
				2300	44,549

Таблица 91

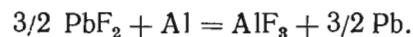
ФУНКЦИЯ Φ' $\text{AlF}_3(\text{г})$ [76]

Т, °К	Φ'_T кал/моль·град	Т, °К	Φ'_T кал/моль·град	Т, °К	Φ'_T кал/моль·град
293,15	54,315	1200	73,580	3500	92,358
298,15	54,500	1400	76,123	4000	94,839
400	57,883	1600	78,378	4500	97,045
500	60,684	1800	80,404	5000	99,031
600	63,125	2000	82,244	5500	100,837
800	67,251	2500	86,213	6000	102,493
1000	70,665	3000	89,521		

Теплота образования AlF_3 . Теплота образования AlF_3 вычислялась раньше из термохимических циклов, включавших теплоты растворения. Эти величины неточны вследствие образования гидратов AlF_3 и нерастворимости безводного AlF_3 .

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

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



Гросс с сотр. [168] для этой реакции нашли $\Delta H_{298}^0 = -117900$ ккал/моль, Скуратов, Колесов и Мартынов нашли $\Delta H_{298}^0 = -117700$ ккал/моль.

Отсюда теплота образования AlF_3 (α) $\Delta H_{298}^0 = -357000 \pm 3000$ ккал/моль.

Величины теплоты образования AlF_3 из элементов, рекомендуемые в основных современных справочниках, представлены в табл. 92.

Таблица 92

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ AlF_3

$-\Delta H_{298}^0$ кал/моль	Год	Автор	Литературный источник
329000	1924	ИСТ	[43]
499000	1924	Меллор	[227]
331500	1933	Гмелин	[228]
329000	1948	Брицке, Капустинский	[156]
311000	1952	Россини и др.	[55]
355800 ± 200	1958	Кубашевский и Эванс	[6]
357000 ± 3000	1962	Глушко и др.	[76]

В настоящем справочнике для теплоты образования AlF_3 рекомендуется величина 357 ± 3 ккал/моль.

Энтропия образования AlF_3 . По данным, рекомендуемым в настоящем справочнике, $\Delta S_{298}^0 = -63,34$ ккал/град·моль.

Изобарный потенциал образования AlF_3 . Россини и др. [55] рекомендуют $\Delta Z_{298}^0 = -294000$ ккал/моль по данным настоящего справочника; для AlF_3 (α) $\Delta Z_{298}^0 = -338000$ ккал/моль.

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

Структура орторомбическая [6].

Плотность $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, по данным Нильсона и Патерсона [115], равна $2,71$ г/см³.

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

Т, °К	10	25	50	100	150	200	298,15
C_p , кал/моль·град	(0,12)	(1,58)	7,41	21,85	34,82	45,68	62,00

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

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

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

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

Таблица 93

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

Т°, К	$H_T - H_{298}^0$	Т°, К	$H_T - H_{298}^0$
400	7180	800	42600
500	15260	900	52240
600	23860	1000	61980
700	33100	1100	71800

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

Энтропия $Al_2(SO_4)_3$. Из значений низкотемпературных теплоемкостей было рассчитано значение энтропии [2] $S_{298,15}^0 - S_{53,09}^0 = 53,43$ $S_{53,09}^0 = 3,76$ (экстраполяция), отсюда $S_{298,15}^0 = 57,2 \pm 0,3$ кал/град·моль. То же значение приводится у Кубашевского и Эванса [6] и у Россини и др. [55].

Значения энтропии для $Al_2(SO_4)_3$ приведены в табл. 94.

Функция Φ'' для Al_2O_3 приведена в табл. 95.

Таблица 94
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ $Al_2(SO_4)_3$ [79].
кал/моль·град

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

Таблица 95
ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ $Al_2(SO_4)_3$ [79]

$T, ^\circ K$	Φ'' кал/град·моль	$T, ^\circ K$	Φ'' кал/град·моль
400	52,70	800	84,98
500	65,13	900	91,55
600	71,54	1000	97,86
700	78,25	1100	103,86

Теплота образования $Al_2(SO_4)_3$. Значения теплоты образования $Al_2(SO_4)_3$ приведены в табл. 96.

Таблица 96
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $Al_2(SO_4)_3$, кал/моль

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

Энтропия образования $Al_2(SO_4)_3$. Из величины ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 рекомендованных Келли [231], $\Delta S_{298}^0 = -156$ э. е. Из данных настоящего справочника $\Delta S_{298}^0 = -273,4$ кал/град·моль.

Изобарный потенциал образования $Al_2(SO_4)_3$. Значения изобарного потенциала образования $Al_2(SO_4)_3$ приведены в табл. 97.

Давление диссоциации $Al_2(SO_4)_3$, по Велеру и др., дано в табл. 98.

Таблица 97
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ $Al_2(SO_4)_3$, кал/моль

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

Таблица 98
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ $Al_2(SO_4)_3$,
ПО ВЕЛЕРУ И ДР. [220]

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

§ 6. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

Восстановление Al_2O_3 водородом.

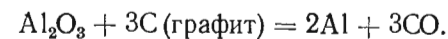
По устаревшим данным Варрена [232], Al_2O_3 , нагретый в водородном пламени, восстанавливается до металлического алюминия. По Ньюбери и Прингу [233], Al_2O_3 не восстанавливается сухим водородом до температуры $2500^\circ C$ и давления 150 ат. По Крингсу и Кемпкенсу [234], лодочка, сделанная из Al_2O_3 , устойчива против воздействия водорода до $900^\circ C$.

Восстановление Al_2O_3 углеродом.

При нагревании Al_2O_3 с углем в атмосфере в зависимости от условий выполнения опыта получается карбид алюминия или металлический алюминий. По Френкелю [235], Al_2O_3 в атмосфере азота восстанавливается до нитрида алюминия и CO по реакции



Тредвелл и Теребези [236], используя изобарные потенциалы образования Al_2O_3 и CO, нашли изобарный потенциал реакции восстановления Al_2O_3 углеродом:



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

Таблица 99

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

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

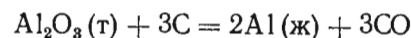
Брюннер [148] исследовал равновесие реакции $Al_2O_3(ж) + 3C$ при 1933—2161°K, при этих температурах жидкая фаза содержит как Al (свыше 30%), так и Al_2O_3 (молярная доля $Al > 0,6$)¹. Таким образом, имелась одна жидкая фаза, насыщенная Al_2O_3 (т). Данные Брюннера [148] по равновесию реакции $Al_2O_3(ж)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

Таблица 100

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

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

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



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

¹ См. также исследование Боура и Брюннера [149].

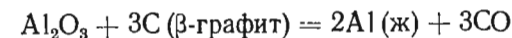
хорошо удовлетворяющее данным Брюннера и согласующееся с данными Тредвелла и Теребези [147, 236] для ΔZ_T^0 реакции образования Al_2O_3 .

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

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

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

Для реакции



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

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

Для реакции



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

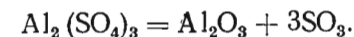
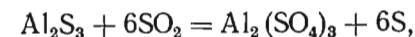
Наряду с рассмотренными выше реакциями при восстановлении Al_2O_3 углеродом по Ланге имеет место реакция образования Al_4C_3 , который также восстанавливает Al_2O_3 по реакции $Al_2O_3 + Al_4C_3 = 6Al(ж) + 3CO$, для которой $\Delta Z_T^0 = 379020 - 15,85T \lg T + 17,94 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,68 \cdot 10^{-6}T^3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

Восстановление Al_2S_3 водородом

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

Окисление Al_2S_3

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



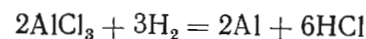
Соотношение образовавшегося $Al_2(SO_4)_3$ и Al_2O_3 зависит от температуры; полученные ими результаты приведены в табл. 101.

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

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

Восстановление $AlCl_3$ водородом

Реакцию

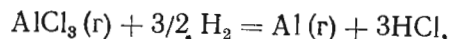


изучали в обратном направлении Босвол и Лангбин [240], которые установили, что при нагревании алюминия в токе HCl образуется $AlCl_3$ и происходит поглощение HCl.

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

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

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



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

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

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

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

Восстановление $AlCl_3$ окисью углерода

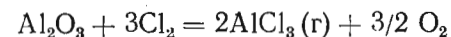
Реакцию восстановления $AlCl_3$ окисью углерода изучал Бо [241], который установил, что при пропускании смеси пара $AlCl_3$ с CO через трубку, нагретую до красного каления, происходит частичное восстановление с получением Al, C и Cl_2 . Хлор, реагируя с CO, очевидно, образует $COCl_2$, который с $AlCl_3$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

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

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

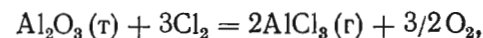
Действие хлора на Al_2O_3

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



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

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



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

Реакция Al_2O_3 с фосгеном

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

Таблица 103

РАВНОВЕСИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
СУБХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ
 $AlCl(g)$

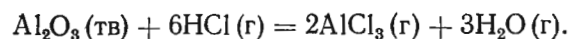
T°, K	$\lg K_p$	Константа интегрирования T кал/моль·град
1273	0,2788	-97,86
1373	1,2196	-97,43
1473	2,1617	-97,75
	Среднее	-97,65

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

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

Действие HCl на Al₂O₃

При пропускании газообразного HCl над Al₂O₃ или смесью Al₂O₃ и C при высоких температурах образуется AlCl₃; реакция протекает по уравнению



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

По Спицыну [244], хлористый водород действует более активно на окислы, чем хлор, что объясняется величиной тепловых эффектов соответствующих реакций, при этом расположение отдельных окислов по активности их реакции с хлорирующим газом также отвечает тепловым эффектам реакций. Ускорение реакции окислов с HCl при добавлении углерода зависит от того, что углерод разлагает один из продуктов реакции окисла с хлористым водородом (водяной пар) и тем сдвигает установившееся равновесие. Для Al₂O₃ разложение водяного пара углем начинает идти при более высокой температуре, чем начало взаимодействия самого окисла с HCl.

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

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

Глава II

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУРЬМЫ И ЕЕ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

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

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

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

Таблица 104

ПЛОТНОСТЬ СУРЬМЫ ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

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

Температура плавления сурьмы 630,5° [2, 5, 10], по другим данным, 630°С [10—13].

Поверхностное натяжение жидкой сурьмы незначительно уменьшается при повышении температуры:

Температура, °С	750	800	900	1000	1100
Поверхностное натяжение, <i>дин/см</i>	368	367	361	355	348

Давление насыщенного пара и температура кипения

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

Давление, <i>ат</i>	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1
Температура, °К	1032	1145	1286	1469	1556	1632	1713

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

Давление, <i>мм рт. ст.</i>	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
Температура, °С	886	984	1033	1084	1141	1176	1223	1288	1364	1440

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

Таблица 105

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

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

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

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

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

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

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

Сурьма при испарении в газовой фазе находится в виде молекул Sb, Sb₂ и Sb₄. Кубашевский и Эванс [12] для давления насыщенного пара двухатомных молекул приводят уравнение

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

а для четырехатомных молекул дают уравнение

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

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

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

а Джонстоном [29] рекомендуется уравнение

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

Состояние молекул сурьмы в виде пара 5s²5p³(4s_{1/2}). Нормальная температура кипения сурьмы по ряду источников [5, 10, 11, 14] равна 1140°С. Кубашевский и Эванс [12] для двухатомной сурьмы дают температуру кипения 1675°С.

Таблица 106

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СУРЬМЫ, ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

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

Таблица 107

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СУРЬМЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

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

Теплоемкость, теплоты плавления, возгонки, испарения и превращения

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

Теплоемкости идеальных газов, каждый из которых состоит только из молекул Sb, Sb₂ и Sb₄, представлены в табл. 109.

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

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

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

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

Таблица 108
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ СУРЬМЫ, ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

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

Продолжение табл. 108

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

* Экстраполированные данные.

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

Таблица 109

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

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

Уравнение теплоемкости в больших интервалах температур:

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

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

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

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

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

После приведения к T получаем:

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

$$C = 5,76 + 0,0_355T + 0,9 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ (150 - 600}^\circ \text{C)}$$

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

Таблица 110

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОЙ СУРЬМЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

Температура				Теплоемкость		Год	Автор	Литературный источник
средняя °С	средняя °К	пределы, °С		удельная кал/град·г	атомная кал/г·атом·град			
		от	до					
-225	48,2	-253	-196	0,0240	2,88	1913	Дьюар	[34]
-133	140,2	-79	-186	0,0462	5,62	1900	Бен	[44]
-86	187,2	17	-190	0,0450	5,41	1910	Шимпфф	[45]
-84	189,2	18	-186	0,0472	5,75	1900	Бен	[44]
-84	189,2	20	-188	0,0469	5,62	1910	Ричардс, Джексон	[46]
-31	242,2	17	-79	0,0482	5,79	1910	Шимпфф	[45]
-30,5	242,7	18	-79	0,0509	6,20	1896	Лаборде	[47]
-30,5	242,7	18	-79	0,0484	5,89	1900	Бен	[44]
-29,4	243,8	13,1	-72	0,049315	6,00	1908	Джон	[48]
-3	270,2	-21	15	0,049368	6,01	1908		[48]
21,75	294,95	15	27,5	0,04989	6,07	1856	Бед	[49]
50	323,2	0	100	0,0528	6,43	1870	Бунзен	[50]
50	323,2	0	100	0,0518	6,31	1865	Копп	[51]
54,5	327,7	12	97	0,05078	6,18	1840	Реньо	[52]
57	330,2	15	99	0,05004	6,09	1887	Наккари	[53]
58,5	331,7	17	100	0,0503	6,05	1910	Шимпфф	[45]
59	332,2	18	100	0,0502	6,03	1914	Шюбель	[43]
69,5	332,7	13	106	0,04861	5,92	1856	Бед	[49]
60	333,2	20	100	0,05037	6,142	1922	Линна	[54]
95	368,2	18	172	0,05027	6,12	1887	Наккари	[53]
137	410,2	22	251	0,0507	6,17	1887		[53]
159	432,2	18	300	0,0516	6,20	1914	Шюбель	[43]
164,7	437,9	26,3	309	0,05205	6,11	1908	Джон	[48]
172	445,2	21	322	0,05157	6,28	1887	Наккари	[36]
263,8	537,0	26,5	500	0,050496	6,15	1908	Джон	[48]
326,4	599,6	27,5	625	0,050334	6,13	1908	Джон	[48]
359	632,2	18	600	0,0561	6,74	1914	Шюбель	[43]

Те же данные послужили Ватанабе [55] для составления уравнения

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

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

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

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

уточненное уравнение для твердой сурьмы:

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

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

Можно рекомендовать уравнение Келли [61] для газообразной сурьмы:

для двухатомного газа

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

для четырехатомного газа

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

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

Таблица 111

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ СУРЬМЫ

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

Значения теплоты испарения сурьмы приведены в табл. 112.

Келли [13] для теплоты испарения сурьмы приводит уравнение

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

и для изобарного потенциала испарения:

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

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

Таблица 112

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ СУРЬМЫ

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

Стэлл и Синке [9] для теплоты и изобарного потенциала образования из твердой или (выше 903°K) жидкой и (выше 2000°K) газообразной (Sb₂) сурьмы идеального газа того или иного молекулярного состава приводят следующие данные (табл. 113).

Келли [14] для теплоты сублимации сурьмы приводит уравнение

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

и для изобарного потенциала испарения:

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

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

Правило Трутона (для плавления):

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

Правило Трутона (для кипения):

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

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

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

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

Таблица 113

ТЕПЛОТА И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНОЙ СУРЬМЫ (ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ)

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

Энтальпия, энтропия и функция Ф'' сурьмы

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

Таблица 114

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Ф'' СУРЬМЫ

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

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

Таблица 115

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Ф'' ОДНОАТОМНОГО ГАЗА СУРЬМЫ

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

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

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

Таблица 116

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Ф'' ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО

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

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

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

Таблица 117

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

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

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

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

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

для жидкой

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

для газа Sb

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

для газа Sb_2

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

для газа Sb_4

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

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

Таблица 118

ЭНТРОПИЯ СУРЬМЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

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

§ 8. ОКИСЛЫ СУРЬМЫ

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

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

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

в Sb_2O_4 . Позднейшие исследования Симона и Талера не подтвердили существования окислов Sb_5O_8 и Sb_4O_7 .

Делингер [133] исследовал кристаллические структуры окислов и нашел, что $Sb_4O_6 (=2Sb_2O_3)$, Sb_2O_4 и Sb_6O_{13} обладают различными индивидуальными решетками. Что касается решетки Sb_2O_5 , то она совпадает с решеткой Sb_2O_4 ; лишний атом кислорода помещается в центре симметрии.

Формула	Молекулярный вес
Sb_2O_3	291,50
Sb_2O_4	307,50
Sb_2O_5	323,50

В последние годы был обнаружен газообразный окисел сурьмы SbO . Появились некоторые сведения о его свойствах [11, 61, 71]. В некоторых источниках указывается на окись SbO_2 [54].

Окись сурьмы SbO ($M = 137,75$)

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

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

Таблица 119

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ SbO ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [134]

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

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

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

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

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

Трехокись сурьмы Sb_2O_3 ($M = 291,5$)

Кристаллическая структура Sb_2O_3 . Имеются две модификации Sb_2O_3 : кубическая—сенармонтит и орторомбическая—валентинит с температурой перехода $570 \pm 10^\circ \text{C}$. Сенармонтит: тип D_{6h} , симметрия O_h^7 ; $a = 11,14 \text{ \AA}$, в элементарной ячейке 16 молекул. Валентинит: тип D_{6h} , симметрия D_{2h}^{10} ; $a = 4,92 \text{ \AA}$, $b = 12,46 \text{ \AA}$, $c = 5,42 \text{ \AA}$, в элементарной ячейке 4 молекулы.

Плотность Sb_2O_3 . Значения плотности Sb_2O_3 по различным литературным данным приведены в табл. 120.

Таблица 120

ПЛОТНОСТЬ Sb_2O_3

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

Температура превращения Sb_2O_3 . $Sb_2O_3(\text{куб}) \rightleftharpoons Sb_2O_3(\text{орторомб})$; $t = 570 \pm 10^\circ \text{C}$. Хинке [146] графически из давления насыщенного пара установил температуру превращения равной 577°C . Кубашевский и Эванс [12] приводят точку превращения 573°C .

Температура и теплота плавления Sb_2O_3 . Кверсай [108] приводит температуру плавления 656°C . Тамман и

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

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

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

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

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

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

орторомбическая Sb_2O_3

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

жидкая Sb_2O_3

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

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

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



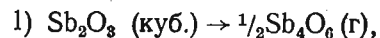
Робертс и Фенвик [155] для комнатной температуры нашли $\Delta Z^0 = 1800 \pm 200$ кал/моль.

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

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

* Экстраполировано.

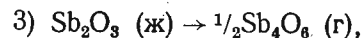
Теплота и изобарный потенциал возгонки и испарения Sb_2O_3 . Келли сообщает данные для возгонки и испарения [14]:



$\Delta H = 23800 \text{ кал}$ (Хинке [148] для Sb_2O_3 дает $\Delta H_{\text{возг}} = 23660 \text{ кал}$), $\Delta Z^0 = 23800 - 21,44 T$, $\Delta Z_{298}^0 = 17409 \text{ кал/моль}$;



$\Delta H = 22410 \text{ кал}$ (Хинке [148] для Sb_2O_3 дает $\Delta H_{\text{возг}} = 22040 \text{ кал}$), $\Delta Z^0 = 22410 - 19,79 T$, $\Delta Z_{298}^0 = 16510 \text{ кал/моль}$;



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

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

Теплоемкость Sb_2O_3 . Истинная теплоемкость Sb_2O_3 приведена в табл. 122.

Таблица 122

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2O_3 ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

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

¹ Келли приводит усредненные данные относительно полученных Андерсоном.

Продолжение табл. 122

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

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

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

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

Таблица 123

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2O_3 ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПО ДАННЫМ [120], кал/моль-град

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

Значения средней теплоемкости Sb_2O_3 по различным литературным данным приведены в табл. 124.

Таблица 124

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2O_3

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

*1 Сенармонтит. *2 Твердая. *3 Газ.

Энтропия Sb_2O_3 . С помощью кривой теплоемкости Андерсон [159] нашел: экстраполированная от 0 до $56,2^\circ K S_{56,2^\circ} = 4,09$, графическим интегрированием от 56 до $298,1^\circ K \Delta S_{298} = 25,35$. Таким образом, для кубической Sb_2O_3 $S_{298}^0 = 29,4 \pm 0,4$ кал/град·моль. Брицке, Капустинский и др. [11], Кубашевский и Эванс [12] и Келли [71] приводят $S_{298}^0 = 29,4 \pm 0,6$ кал/град·моль.

Теплота образования Sb_2O_3 . Значение теплоты образования Sb_2O_3 приведены в табл. 125.

Таблица 125

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Sb_2O_3

$-\Delta H_{298}^0$ кал/моль	Модификация	Год	Автор	Литературный источник
166900	—	1882	Томсен	[160]
167400	—	1892	Дитте, Метцнер	[16]
167400	—	1908	Бильтц	[162]
163000	—	1909	Микстер	[163]
167400	—	1927	Симон, Талер	[164]
165355*	Призматическая	1884	Гунтц	[165]
		1838	Дюлонг	[166]
		1909	Микстер	[163]
166550	Октаэдрическая	1884	Гунтц	[165]
		1909	Микстер	[163]
153000	Орторомбическая	—	Из данных по давлению пара Бобиньи [176] и Бильтца [177]	[11]

Продолжение табл. 125

$-\Delta H_{298}^0$ кал/моль	Модификация	Год	Автор	Литературный источник
165300 } 167000 } 167210 }	»	1884	Гунтц	[165]
	»	—	Майер	[154]
Рекомендуемые				
164400 } 167200 }	Октаэдрическая } Орторомбическая }	1949	Брицке, Капустинский	[11]
167000±3000 } 168400 }		1958 } 1952 }		
* Критическая средняя по ICT, V, 180, 1929.				

Давление диссоциации Sb_2O_3 . Давление диссоциации определено тензиметрически как давление кислорода [164].

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

Изобарный потенциал диссоциации Sb_2O_3 . Уравнение ΔZ^0 диссоциации составлено авторами [167] путем комбинирования уравнения ΔZ^0 , восстановления Sb_2O_3 окисью углерода (уравнение Ватанабе [168]) и ΔZ^0 диссоциации CO_2 (по Льюису и Рэндалу):



$$\Delta Z^0 = +169069 + 15,286T \lg T - 0,0027T^2 - 0,060T^3 - 10,203T,$$

при $1000^\circ C \Delta Z^0 = 210899$, отсюда $\lg P_{O_2} = 11,58$ (ат).

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

Изобарный потенциал образования Sb_2O_3 . Измерив электродвижущую силу цепи $Sb|Sb_2O_3$ (тв), $HCl_4|H_2$, Шуман [169] вычислил для $2Sb(тв) + \frac{3}{2}O_2(г) = Sb_2O_3(тв)$. $\Delta Z^0 = -148610$ кал/моль.

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



определили $\Delta Z^0 = -149690 \pm 200$ кал/моль образования Sb_2O_3 (куб.). Эта величина предпочтительнее данных Шумана.

Из рекомендуемых в справочнике величин теплового эффекта $\Delta H_{298} = -167600$ кал и энтропии при 25°C для $2\text{Sb}(\text{тв}) S = 21,8$ кал/град·моль; для Sb_2O_3 (куб.) $S = 29,4$ кал/град·моль; для $3/2 \text{O}_2\text{S} = 73,5$ кал/град·моль получаем

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

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

Двуокись сурьмы SbO_2 ($M = 153,75$)

Кубашевский и Эванс [12] приводят некоторые данные по неустойчивой, разлагающейся до плавления двуокиси сурьмы SbO_2 : энтальпия образования $\Delta H_{298} = -96,0 \pm 6,0$ кал/моль энтропия образования $S_{298} = -15,2 \pm 0,4$ кал/град·моль. Уравнение истинной молекулярной теплоемкости SbO_2 :

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

Четырехокись сурьмы Sb_2O_4 ($M = 307,5$)

Плотность Sb_2O_4 . Величины плотности Sb_2O_4 из различных литературных источников приведены в табл. 126.

Таблица 126
ПЛОТНОСТЬ Sb_2O_4

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

Зависимость плотности Sb_2O_4 от продолжительности прокаливания при температуре 840°C :

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

Теплоемкость Sb_2O_4 . Величины истинной теплоемкости Sb_2O_4 по некоторым литературным источникам приводятся в табл. 127.

Таблица 127
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2O_4

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

* Пересчитано.

Келли [61] приводит уравнение зависимости средней мольной теплоемкости от температуры на основании данных Реньо [158]. Брикке и Капустинский [11] приводят те же данные для Sb_2O_4 (тв):

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

откуда для истинной теплоемкости [120] получено уравнение

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

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

Таблица 128

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2O_4 ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
ПО ДАННЫМ [120], кал/град·моль

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

Энтальпия Sb_2O_4 . Величины энтальпии Sb_2O_4 в зависимости от температуры приведены в табл. 129.

Таблица 129

ЭНТАЛЬПИЯ Sb_2O_4 , кал/моль

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

Энтропия Sb_2O_4 . Андерсон [35] на основании своих экспериментальных данных для C_p получил:
 $S_{56,2^\circ} = 4,31 \text{ кал/град·моль}$, экстраполировано (0—56,2)°K,
 $\Delta S = 26,04 \text{ кал/град·моль}$, графически (56,2—298,1)°K.

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

Теплота образования Sb_2O_4 . Теплота образования Sb_2O_4 по различным литературным данным приведена в табл. 130.

Таблица 130

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Sb_2O_4

Теплота образования $-\Delta H_{298}^{\circ}$, кал/моль	Реакция	Год	Автор	Литературный источник
192650	$2Sb + 2O_2$	1896	Бильтц	[174]
25250	$Sb_2O_3 + 1/2 O_2$			
209800	$2Sb + 2O_2$	1909	Микстер	[163]
46800	$Sb_2O_3 + 1/2 O_2$			
89700	$2Sb_2O_3 + O_2$	1917	Винклер	[156]
195290	$2Sb + 2O_2$	1927	Симон и Талер	[164]
27890	$Sb_2O_3 + 1/2 O_2$			
213000	$Sb + Na_2O_2$	1949	По данным Микстера	[11]
52890	$2Sb_2O_3 + O_2$	1949	Брикке, Капустинский	[11]
190800	Для Sb_2O_4 (кр.)	1889	Майер	[27]
214000	—	1952	Россини	[5]
192000	—	1958	Кубашевский, Эванс	[12]

Давление диссоциации Sb_2O_4 . Декстер [175] показал, что Sb_2O_4 при сильном красном калении не разлагается в течение многих часов. Карнелли и Уокер [132] не наблюдали разложения при 775°С. Бильтц [174] дал температуру разложения 1068°С. Симон и Талер измерили давление диссоциации Sb_2O_4 статически, как давление кислорода над смесью Sb_2O_4 и Sb_2O_3 . Результаты их исследования приведены в табл. 131.

Таблица 131

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Sb_2O_4

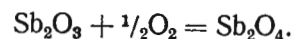
Температура		P мм рт. ст.	$\lg P$	Год	Автор	Литературный источник
°C	°K					
820	1093,2	$12 \cdot 10^{-11} \text{ ат}$	9,959*	1917	Винклер	[156]
930	1203,2					
1080	1353,2	137,8	2,139*	1927	Симон и Талер	[164]
1110	1383,2	224,9	2,352*			

* Пересчитано.

Теплота и изобарный потенциал образования Sb_2O_4 . Теплота образования из Sb_2O_3 и O_2 по реакции $Sb_2O_3 + 1/2 O_2 = Sb_2O_4$ $\Delta H_{298} = -26570$ кал/моль (среднее из данных Бильтца [174] и Симона и Талера [164]). По Микстеру [163], $\Delta H_{298} = -23400$ кал/г. Энтропия образования при $25^\circ C$ равна

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}(Sb_2O_4) - S_{298}(Sb_2O_3) - 1/2 S_{298}(O_2) = 23,1 \text{ кал/г.}$$

Изобарный потенциал образования Sb_2O_4 :



$$\Delta Z_{298} = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 \begin{cases} = -19680 \text{ кал/моль (Бильтц и Симон и Талер)} \\ = -16510 \text{ кал/моль (Микстер).} \end{cases}$$

Россини [5] для образования $Sb_2O_{4\text{крист}}$ приводит

$$\Delta Z_{298}^0 = -188000 \text{ кал/моль.}$$

Отсюда для указанной выше реакции

$$\Delta Z_{298}^0 = -39000 \text{ кал/моль.}$$

Пятиокись сурьмы Sb_2O_5 ($M = 323,5$)

Индивидуальность Sb_2O_5 установлена, но этот окисел не проявляется на диаграмме плавкости системы $Sb-O$, возмож-

Таблица 132
плотность Sb_2O_5

Плотность г/см ³	Состояние	Метод	Год	Автор	Литературный источник
3,78	—	—	1845	Плейфейр и Джоуль	[172]
5,41	Прокаленная до $840^\circ C$	—	1927	Симон	[176]
7,86	—	Рентгеноскопический			

но, из-за термической диссоциации. Он обладает кубической структурой с $a = 10,22 \text{ \AA}$.

Плотность Sb_2O_5 . Значения плотности Sb_2O_5 приведены в табл. 132.

Теплоемкость Sb_2O_5 . Келли [32] приводит данные по истинной теплоемкости Sb_2O_5 (кр), экстраполированные в области низких температур, исходя из экспериментальных

данных Андерсона [35]:

Температура, $^\circ K$	10	25	50	100	150	200	298,16
Теплоемкость, кал/град·моль	(0,08)	(1,03)	(3,94)	12,67	18,48	22,73	28,11

Давление диссоциации Sb_2O_5 . Величины давления диссоциации Sb_2O_5 приведены в табл. 133.

Энтропия Sb_2O_5 . Андерсон [35] на основании своих экспериментальных данных установил:

$$S_{56,23}^0 = 2,54 \text{ (экстраполировано при } 0-56,23^\circ K)$$

$$\Delta S = 27,32 \text{ (графически при } 86,23-298^\circ K).$$

$$S_{298}^0 = 29,9 \pm 1,0 \text{ э. е.}$$

Бричке и Капустинский [11] и Кубашевский и Эванс [12] для кубической структуры приводят значение энтропии $S_{298}^0 = 29,9 \pm 1,2 \text{ э. е.}$

Теплота образования Sb_2O_5 . Величина теплоты образования Sb_2O_5 по различным литературным источникам приведена в табл. 134.

Таблица 134
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Sb_2O_5

Теплота образования		Год	Автор	Литературный источник
молекулярная кал/моль	удельная кал/г			
205650	}	1896	Бильтц	[174]
38250				
13000				
229360	}	1925	Микстер	[177]
66600				
19800				
210325	}	1927	Симон и Талер	[178]
42925				
15035				
235700	726	—	По данным Микстера	[11]
230000	711	1949	Бричке, Капустинский	[11]
234400	724	1952	Россини	[5]
215000 ± 15000	664 ± 46	1958	Кубашевский и Эванс	[12]

Изобарный потенциал образования Sb_2O_5 . Был определен [167] (вычисление, аналогичное для Sb_2O_4) для реакции $Sb_2O_4 + 1/2 O_2 = Sb_2O_5$ при $298^\circ K$:

$$\Delta Z_{298}^0 = Q_p - T\Delta S = -19800 + 7571 = -12230 \text{ кал/моль.}$$

Для $Sb_2O_3 + O_2 = Sb_2O_5$

$$\Delta Z_{298} = -66600 + 298,1 \cdot 47,5 = -52440 \text{ кал/моль.}$$

Россини [5] для реакции $2Sb + 2 1/2 O_2 = Sb_2O_5$ приводит $\Delta Z_{298}^0 = -200500 \text{ кал/моль.}$

Тринадцатикись сурьмы Sb_6O_{13} ($M = 938,49$)

Индивидуальность Sb_6O_{13} установлена неокончательно. Симметрия — D_{4h}^{19} , $a = 10,22$, $c = 3 \cdot 10,22$.

Таблица 135
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИИИ Sb_6O_{13}
[176]

Температура		Давление кислорода мм рт. ст.
$^\circ C$	$^\circ K$	
630	903,2	21,7
670	943,2	54,4
780	1003,2	232

Давление диссоциации Sb_6O_{13} . Величины давления диссоциации Sb_6O_{13} статическим методом определили Симон и Талер [176]. Их данные приведены в табл. 135.

Теплота образования Sb_6O_{13} . Величины, полученные Симоном и Талером (см. [11]), дают для реакции $3Sb_2O_5$ (кр) = Sb_6O_{13} (кр) + O_2 (г) $\Delta H_{673} = 25500 \text{ кал}$ и

для реакции $2Sb_6O_{13}$ (кр) = $6Sb_2O_4 + O_2$ (г) $\Delta H_{1003} = -39300 \text{ кал/моль}$. Эти значения дают для Sb_6O_{13} (кр) соответственно $\Delta H^0 = -664500$ и -658700 кал/моль . Для тех же самых реакций Майер (см. [11]) нашел $\Delta H_{298} = 40530$ и 31060 кал/моль . Отсюда соответственно $\Delta H^0 = -649500$ и -650400 кал/моль .

Россини [5] рекомендует для теплоты образования Sb_6O_{13} из элементов величину $\Delta H_{298} = -670000 \text{ кал/моль}$. Брицке и Капустинский [11] предлагают -650000 кал/моль .

§ 9. СУЛЬФИДЫ СУРЬМЫ

1. Sb_2S_2 . Фарадей [75] предполагал, что по аналогии с As_2S_2 существует и Sb_2S_2 . Унгер [76] безуспешно пытался выделить этот сульфид.

2. Sb_2S_2 — хорошо известный сульфид красного (оранжево-го), черного, фиолетового и коричневатого цвета.

3. Sb_2S_4 — красный кристаллический порошок, получаемый различными путями из растворов; химическая индивидуальность его не доказана и физические константы не измерены [77—80].

4. Sb_2S_5 — темно-коричневый, желтовато-коричневый или оранжево-красный порошок, разлагающийся выше $120^\circ C$ (по Курри [80], сначала на Sb_2S_4 и S), при сушке на воздухе при $100—110^\circ C$ заметно окисляется [81], физические константы его неизвестны; восстановление Sb_2O_5 водородом отмечено Хефтером [82], разложение хлором — Пагенштехером [83]; хорошо известны производные Sb_2S_5 — сульфантимонаты.

5. Sb_4S_6 — кристаллическое вещество, сублимирующее [11].

Сернистая сурьма Sb_2S_3 ($M = 339,692$)

Кристаллическая структура Sb_2S_3 . Цвет и отчасти физические свойства Sb_2S_3 сильно зависят от метода получения; известна лишь одна кристаллическая модификация — ромбическая, соответствующая минералу антимониту или стибниту. Черный Sb_2S_3 имеет кристаллическую структуру типа Bi_2S_3 . Параметры решетки: тип D_{5h} , симметрия D_{2h}^{16} . В ячейке — 4 молекулы: $a = 11,3 \text{ \AA}$; $b = 11,5 \text{ \AA}$; $c = 3,9 \text{ \AA}$ [12]. По Ормонту (1950 г.), $a = 11,20 \pm 2 \text{ \AA}$; $b = 11,28 \pm 2 \text{ \AA}$; $c = 3,83 \pm 2 \text{ \AA}$; Плотность разновидностей сульфида Sb_2S_3 представлена в табл. 136.

Таблица 136
ПЛОТНОСТЬ СУЛЬФИДА Sb_2S_3 , ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

Плотность г/см ³	Температура °C	Модификация, вид или состояние	Год	Автор	Литературный источник
4,603	—	—	1831	Нейман	[84]
4,752	—	Аморфная	1832	Карстен	[85]
4,15	—	Аморфная плавлен- ная	1834	Фон Фукс	[86]
4,67	—	Кристаллическая	1953	Розе	[87]
4,467	—	Аморфная			
4,624	—	Стибнит	1874	Шредер	[88]
4,323	2—3	Красная сушка до 200° C	1880	Кук	[89]
5,01	—	Кристаллическая	1886	Дитте	[90]
4,52—4,75	—	Стибнит	1888	Кларк	[91]
4,120	—	Красная	1904— 1910	Кретьен Гиншан	[92]
4,652	—	Черная			
4,254	—	Серая			
4,278	—	»			
4,659	0	Насыщенная метал- лической сурьмой	1910		
4,63	13				
3,84	643				
3,82	1116	Осажденная оран- жево-красная	1909	Зани	[93]
4,1205	—				
4,2906	—	Серо-черная	1909		

Температура плавления Sb_2S_3 . Значения температуры плавления Sb_2S_3 по различным данным приведены в табл. 137.

Таблица 137

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Температура		Модификация вид, состояние	Год	Автор	Литературный источник
°С	°К				
513—523	786—796	Стибнит	1897	Гусак	[91]
540	813	Искусственный	1906	Кретъен, Гиншан	[92]
540	813	Стибнит	1909	Фридрих	[98]
546	819	—	1912	Егер, Клоостер	[99]
548	821	—	1912	Кверсай	[100]
550	823	—	1913	Пелабон	[101]
546—551	819—824	Стибнит	1915	Боргстром	[102]
494	767	Искусственный	1919	Такахаша	[103]
549	822	»	1919	Конно	[104]
546	819	—	1928	Боргстром	[102]
554	827	—	1930	Брицке и Зайцев	[105]
546	819	—	1936	Келли	[13]
546	819	—	1958	Кубашевский и Эванс	[12]
548	821	—	1960	Келли	[61]
546	819	Черный	1942	Веселовский	[106]

Давление насыщенного пара Sb_2S_3 . Давление насыщенного пара Sb_2S_3 приведено в табл. 138 и 139.

Таблица 138

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА Sb_2S_3 (тв) [106]

Температура		Давление насыщенного пара мм рт. ст.
°С	°К	
451,8	725,0	0,00125
480,0	753,2	0,00467
500,3	773,5	0,0115
508	781,2	0,0144—0,0212 (5 опытов)
527,7	800,9	0,0371—0,0486 (3 опыта)
534,3	807,5	0,0451—0,0445 (2 опыта)
546	819,2	0,0746 (экстрапол)

Таблица 139

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА Sb_2S_3 (ж) [109]

Температура		Давление насыщенного пара мм рт. ст.
°С	°К	
760	1033,2	9
795	1068,2	13
805	1078,2	21
834	1107,2	20
844	1117,2	24
853	1126,2	26
856	1129,2	35
873	1146,2	45
869	1162,2	57
914	1187,2	107
952	1225,2	127

Брицке и Зайцев [109] измеряли температуры кипения в атмосфере азота при разрежении. Графическая экстраполяция дает точку кипения Sb_2S_3 1090°С. Леман [110] измерял давление пара методом потока. Кретъен и Гиншан [111] ранее установили точку кипения 1080°С. Веселовский [106] использовал метод эффузии Кнудсена для давления пара твердого Sb_2S_3 . По его данным,

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,546 - \frac{11200}{T} (\pm 5\%).$$

Теплоемкость Sb_2S_3 . Путем термодинамических расчетов на основе своих данных Веселовский [106] составил уравнение для давления пара жидкого Sb_2S_3 :

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{11978}{T} - 9,03 \lg T + 39,82.$$

Величины теплоемкости приведены в табл. 140 и 141.

Таблица 140

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2S_3

Температура		Теплоемкость		Год	Автор	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град			
—	—	0,0877—0,0907	29,79—30,81	1831	Нейман	[84]
—	—	0,08403	28,55	1836	Реньо	[112]
500	773	0,220	}	1906	Гиншан, Кретъен	[111]
582	855	0,263				

Таблица 141

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sb_2S_3

Средняя температура		Пределы °С		Теплоемкость		Год	Автор	Литературный источник
°С	°К	от	до	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град			
(—135)	(137,15)	—188,7	—82,0	0,0627	21,30	1912	Рассел	[115]
(—37)	(236,15)	—73,6	0	0,0800	27,18			
(—25)	(248,15)	—45,8	—3,7	0,0850	28,88			
(260)	(533)	20	500	0,0816	27,72	1906	Гиншан	[111]
50	(323)	0	100	0,0907	30,81	1864/65	Нейман	[116]
10	(283)	5	15	0,1286	43,68	1840	Де ля Рив	[117]

Зависимость теплоемкости Sb_2S_3 от температуры выражается уравнениями:

$$1) C_p = 1,69 + 1,40 \cdot 10^{-3}T + 7,00 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$2) C_p = 2,51 + 3,99 \cdot 10^{-3}T + 1,02 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (\text{от } -188,4 \text{ до } +500^\circ \text{C})$$

Первое уравнение составлено на основании данных Рассела [115] при 4—45,7°С и от —83,2 до —188,4°С, а также Кретьена и Гиншана [111] при 20—500°С.

Зависимость мольной истинной теплоемкости от температуры для кристаллического сульфида сурьмы на основе данных Реньо [113, 114] в справочниках Брицке и Капустинского [11], Кубашевского и Эванса [12] и Келли [61] приводится следующее уравнение

$$C_p = 24,2 + 13,2 \cdot 10^{-3}T \quad (298 - 821^\circ \text{K}).$$

Результаты расчетов по этому уравнению приведены в табл. 142.

Таблица 142

ЗНАЧЕНИЕ МОЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ Sb_2S_3 ,
ПОЛУЧЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАСЧЕТА. кал/моль·град

Температура °К	C_p	Температура °К	C_p	Температура °К	C_p
273	27,80	450	30,14	650	32,78
300	28,16	500	30,80	700	33,44
350	28,82	550	31,46	750	34,10
400	29,48	600	32,12	800	34,76

Теплота плавления Sb_2S_3 . Пелабон [107] нашел $\lambda = 17,5$ кал/г; Брицке, Капустинский и др. [11] предлагают 11200 кал/г-моль·град (для Sb_4S_6), Келли [13] приводит для Sb_2S_3 при 547°С величину 5600 кал/г-моль·град. Веселовский [106] нашел, что теплота плавления составляет 6920 кал/г-моль·град.

Теплота испарения Sb_2S_3 . В точке нормального кипения $\Delta H_{1418^\circ \text{K}} = 14650 \pm 100$ кал/г-моль [106].

Зависимость теплоты испарения от температуры выражается уравнением [106]

$$\Delta H_{\text{исп}} = 27400 - 9T.$$

Теплота возгонки Sb_2S_3 . При нагревании в вакууме при 530°С Sb_2S_3 очень легко перегоняется. На воздухе Sb_2S_3 перегоняется с разложением [94]. Сульфид сурьмы улетучивается уже при обыкновенной температуре [95]. По данным [96], температура возгонки 380°С.

Из уравнения для давления пара [106] в тройной точке 546°С $\Delta H_{\text{возг}} = 25620$ кал/г-моль.

Теплота превращения Sb_2S_3 . Бертелло [118] сравнивал теплоты растворения в $Na_2S \cdot aq$ черной кристаллической модификации Sb_2S_3 , полученной при возгонке, и красной аморфной, полученной путем растворения черной Sb_2S_3 и немедленного осаждения соляной кислотой. Полученная теплота превращения равна нулю.

Кретьен и Гиншан [119] из теплот растворения нашли теплоты превращения: фиолетовой модификации (возгон) в черную, равной 4,3 кал/г-моль, осажденной и промытой красной модификации в черную, равной 5,6 кал/г-моль. Они заметили также, что красная модификация не имеет отчетливых термических свойств, последние зависят от способа получения и всей предыстории препарата. Ими получена также октаэдрическая форма, устойчивая при высокой температуре.

Изобарный потенциал испарения Sb_2S_3 . Для изобарного потенциала испарения Sb_2S_3 Веселовский [106] дает уравнение $\Delta Z^0 = 27400 + 20,67 T \lg T - 84,49 T$.

Энтальпия Sb_2S_3 . По уравнению теплоемкости трисульфида сурьмы Крестовниковым, Вендрих и Фейгиной [120] получено уравнение энтальпии:

$$H_T - H_{298} = H_p = 24,2T + 6,6 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтропия Sb_2S_3 . По данным Кубашевского и Эванса, энтропия Sb_2S_3 равна: $S_{298} = 30,3 \pm 4,0$ [12]. По Келли [71], S_{298}^0 (тв) = $39,6 \pm 2,0$ (из ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 образования).

Теплота образования Sb_2S_3 . Величины теплоты образования Sb_2S_3 приведены в табл. 143.

Таблица 143

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Sb_2S_3

Теплота образования ΔH_{298}^0 кал/г-моль	Метод	Модификация, вид, состояние	Год	Автор	Литературный источник
35604	Из элементов	—	1887	Бертелло Пелабон Еллинек и Цаковский	[121]
31541*			1902		[122]
			1929		[123]
31525*	—	—	1887	Бертелло Гиншан и Кретьен	[121]
			1884		[124]
31525*	—	—	1887	Бертелло Гиншан и Кретьен	[122]
			1884		[124]

Продолжение табл. 143

Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$, кал/г-моль	Метод	Модификация вид, состояние	Год	Автор	Литературный источник
57860	Из констант равновесия $Sb_2S_3 + H_2$	—	1930	Брицке и Капустинский	[125]
34400	—	Красный	1887	Бертело	[122]
32600	—				
33900	Из теплот реакций То же, из других реакций	Красный, сушеный при низкой температуре	1937	Келли	[126]
38200					
35800					
35200	Из теплот реакций То же, из других реакций	Фиолетовый	1949	Брицке и Капустинский	[11]
35700					
31500	—	Кристаллич. (желт.)	1949	Брицке и Капустинский	[11]
37100					
43500	—	Кристаллический оранжевый осадок	1949	Брицке и Капустинский	[11]
36000					
40500±5000	—	Кристаллический фиолетовый возгон	1952	Россини	[5]
5000					
	—	Кристаллический коричневый	1958	Кубашевский и Эванс	[12]
	—	Черный кристаллический			
	—	Желтый аморфный			
	—	Черный			

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

Давление диссоциации Sb_2S_3 . Вычисленные из констант восстановления Sb_2S_3 водородом величины представлены в табл. 144.

Таблица 144
Величины P и $\lg P$ диссоциации Sb_2S_3 по данным [153, 154]

Температура		P , ат	$\lg P$	Год	Автор	Литературный источник
°C	°K					
440	713,15	0,0 ₆ 118	-6,93	1925	Еллинек и Цаковский	[128]
515	788,15	0,0 ₆ 132	-5,83			
522,85	796	0,0 ₆ 291	-6,536			
565	838,15	0,0 ₆ 264	-5,58	1925	Еллинек и Цаковский	[128]
610	883,15	0,0 ₆ 121	-4,92			
622,85	896	0,0 ₆ 687	-5,164			
716,85	990	0,0 ₆ 1374	-3,862	1930	Брицке и Капустинский	[129]
822,85	1096	0,0 ₂ 220	-2,656			
822,85	1196	0,0 ₂ 242	-1,616			

Уравнение зависимости давления диссоциации Sb_2S_3 от температуры [129]:

$$\lg P_{S_2} = -\frac{12\,660}{T} + 8,95.$$

Изобарно-изотермический потенциал образования Sb_2S_3 по реакции $2Sb(ж) + \frac{3}{2}S_2(г) = Sb_2S_3$, вычисленный из давлений диссоциации, измеренных Брицке и Капустинским [129] по уравнению

$$\Delta Z^0 = \frac{3}{2}RT \lg P_{S_2} = \frac{3}{2} \cdot 4,571 \cdot T \lg P_{S_2},$$

имеет следующие значения:

Температура, °K	796	896	990	1090	1196
ΔZ^0 , кал/г-моль	-35700	-31700	-26200	-20000	-13280

Для той же реакции, умножая уравнение для $\lg P_{S_2}$ на $4,571 \cdot \frac{3}{2}T$, получаем

$$\Delta Z^0 = -86\,797 + 61,36T.$$

Для реакции $2Sb(тв) + 3S(р) = Sb_2S_3(кр)$ следует принять $\Delta Z_{298}^0 = -34600$ кал/г-моль.

Расчет приведенных потенциалов Φ' и Φ'' для Sb_2S_3 затруднен тем, что величина энтропии Sb_2S_3 не может считаться достаточно точно установленной.

Двойной трисульфид сурьмы Sb_4S_6 ($M = 679,384$)

По данным Россини [5], Sb_4S_6 плавится при $547^\circ C$ ($820^\circ K$). Кубашевский и Эванс [12] приводят температуру плавления $546^\circ C$. Келли [13] дает также $546^\circ C$.

Теплота плавления Sb_4S_6 по данным Россини [5], 11200 кал/моль, а по данным Кубашевского и Эванса, $L_{298} = 30,0 \pm 1,6$ кал/моль. Келли [13] приводит 11200 кал/моль.

По данным Келли [13], энтропия плавления Sb_4S_6 составляет $13,68$ кал/град·моль.

Веселовский (см. [11]) на основании измерений давления насыщенного пара вычислил для плавления $Sb_4S_6(кр)$ $\Delta H = 13850 \pm 1000$ кал/моль, а для сублимации $Sb_4S_6(кр)$ $\Delta H = 50850 \pm 1000$ кал/моль. Было установлено, что в интервале $400-500^\circ C$ газовая фаза состоит из молекул Sb_4S_6 . Кубашевский и Эванс [12] для теплоты сублимации Sb_4S_6 приводят 51200 кал/моль.

§ 10. ГАЛОГЕНИДЫ СУРЬМЫ

Систему Sb — Cl изучали Бильтц и Джип [179].

Пятихлористая сурьма плавится при 35°С без разложения. Максимум кривой плавления SbCl₅ очень близок по составу и температуре к эвтектике SbCl₃ — SbCl₅, лежащей при 2,5—3°С.

При 86% Cl и —80,5°С лежит точка превращения SbCl₅ в соединение, богатое хлором (приблизительная формула SbCl₉). Эвтектика SbCl₉ — Cl₂ лежит при температуре (—102,5) — (—103)°С и очень близка по составу к Cl₂.

Монохлорид сурьмы SbCl (M = 157,20)

Россини [5] указывает на существование газообразного низшего хлорида сурьмы, теплота образования которого составляет 4000 кал/г-моль при 298,16°К.

Келли [61] на основании данных Герцберга [63] предлагает следующие данные для энтальпии и энтропии газообразного хлорида SbCl при различных температурах (табл. 144а):

Таблица 144а
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО SbCl

Температура, °К	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль	Температура, °К	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль
400	875	2,52	1000	6175	10,60
500	1750	4,47	1200	7955	12,22
600	2625	6,07	1400	9740	13,60
700	3510	7,43	1600	11525	14,79
800	4395	8,61	1800	13310	15,84
900	5285	9,66	2000	15095	16,78

Энтальпия и теплоемкость газообразного монохлорида могут быть подсчитаны по предлагаемым Келли [61] уравнениям:

$$H_T - H_{298} = 8,93T + 0,39 \cdot 10^5 T^{-1} - 2793 \quad (0,1\%; 298 - 2000^\circ \text{K}),$$

$$C_p = 8,93 - 0,39 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Треххлористая сурьма SbCl₃ (M = 228,11)

Плотность SbCl₃. Значения плотности SbCl₃ по различным литературным данным приведены в табл. 145.

Таблица 145

ПЛОТНОСТЬ SbCl ₃					
Плотность, г/см ³	Температура, °С	Модификация, вид, состояние	Год	Автор	Литературный источник
3,33	—273*	Твердая	1931	Бильтц, Саппер	[180]
3,305	—195		1931		
3,229	—7С		1931		
3,14	20		1905		
3,064	26		1878		
2,675	73,2	Жидкая	1855	Коэн, Стренгерс	[181]
2,672	70,5		1917	Кук	[182]
2,681	75		1855	Копп	[183]
2,632	95,5		1908	Егер	[184]
2,647	97		1908	Клеменевич	[185]
2,606	105		1927	Сагден	[186]
2,565	123,5		1908	Клеменевич	[185]
2,441	137		1917	Егер	[184]
2,510	149,5		1927	Сагден	[186]

* Экстраполировано.

Сагден [168] на основании своих экспериментальных данных предложил следующее уравнение зависимости плотности SbCl₃ от температуры:

$$d_4^t = 2,844 - 0,00224t \text{ (ж) при } t = 100 - 150^\circ \text{C}.$$

Температура плавления SbCl₃. В табл. 146 приведена температура плавления SbCl₃ по данным различных авторов.

Таблица 146
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ SbCl₃

Температура		Год	Автор	Литературный источник
°С	°К			
72	345,2	1839	Бернардис, Кепитейн, Кук	[187]
73,2	346,4	1855	Копп	[183]
73,2	346,4	1867	Торпе	[188]
73,2	346,4	1899	Толлочко	[189]
73	346,4	1910	Атен	[190]
73,2	346,4	1917	Егер	[184]
73	346,2	1921	Райдил	[191]
73,4	346,6	1923	Кендол, Криттенден, Миллер	[192]
73	346,2	1925	Лоренц, Герц	[193]
72,5*	345,7	1927	Бильтц, Джип	[179]
73,3	346,5	1936	Келли	[13]
73,2	346,4	1952	Россини	[5]
73	346,16	1958	Кубашевский и Эванс	[12]
73,4	346,56	1949	Стэлл	[10]

* Температура затвердевания.

Температура превращения $SbCl_3$. Модификации $SbCl_3$ не изучены. При изучении диаграммы плавкости бинарных систем $SbCl_2 + MeCl_n$ на кривых затвердевания отмечены останки при 65 и 69,5° С, которые можно трактовать как превращения [194].

Давление насыщенного пара $SbCl_3$. Величина давления насыщенного пара $SbCl_3$ по различным литературным данным, приведены в табл. 147.

Таблица 147

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА $SbCl_3$

Температура		P мм рт. ст.	lg P	Литератур- ный источник	Температура		P мм рт. ст.	lg P	Литератур- ный источник
°С	°К				°С	°К			
50,3	323,4	1,1	0,042	[195]	164,3	437,4	188,1	2,275	[195]
59,9	330,0	3,4	0,532	[195]	168,9	442,0	218,9	2,336	[195]
76,3	349,4	5,9	0,771	[195]	173,3	446,4	247,6	2,393	[195]
84,4	357,5	7,5	0,875	[195]	177,8	450,9	279,6	2,446	[195]
90,9	364,0	11,7	1,068	[195]	187,9	461,0	335,5	2,526	[195]
99,7	372,8	18,0	1,255	[195]	199,3	472,4	446,4	2,650	[195]
100	373,2	13,7	—	[196]	204,5	477,6	521,7	2,717	[195]
102	375,2	11	—	[197]	208,4	481,5	575,2	2,760	[195]
104	377,2	16,1	—	[196]	212,5	485,6	631,2	2,800	[195]
111	384,2	20	—	[184]	216	489,2	760	—	[198]
112,0	385,1	31,3	1,496	[195]	216,9	490,0	701,4	2,846	[195]
114,9	388,1	25,0	—	[196]	219	492,2	760	—	[186]
119,4	392,5	43,7	1,640	[195]	219,5	492,2	757	—	[195]
119,5	392,7	23	—	[197]	219,5	492,7	—	—	—
121,5	394,7	33,0	—	[196]	220,2	493,4	760	—	[199]
128,8	401,9	57,0	1,756	[195]	221	494,2	760	—	[189]
129,8	403,0	44,1	—	[196]	222—	495,2—	760	—	[183]
137,5	410,6	77,4	1,888	[195]	223	496,2	—	—	—
142,0	415,2	66,1	—	[196]	223	496,2	748	—	[200]
143—144	416,2—	70	—	[197]	223	496,2	760	—	[188]
	417,2	—	—	—	223,5	496,7	760	—	[195]
145,3	418,4	97,1	1,987	[195]	226,4	499,5	779,5	2,891	[201]
149,8	422,9	120,3	2,081	[195]	230	503,2	760	—	[197]
154,9	428,1	100,3	—	[196]	233	506,2	760	—	[202]
155,4	428,5	144,4	2,160	[195]	—	—	—	—	—
160,0	433,1	164,1	2,215	[195]	—	—	—	—	—

Келли [13] приводит сглаженные значения давления насыщенного пара:

Давление, ат	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
Температура, °К	292,0	318,7 (тв)	352,3 (ж)	408,3	437,0	462,9	492,1

Стэлл [10] на основании данных ряда авторов [14, 203—207] также рекомендует сглаженные величины давления насыщенного пара треххлористой сурьмы:

Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20		
Температура, °С	49,2 (тв)	71,4 (тв)	85,2	100,6		
Давление, мм рт. ст.	40	60	100	200	400	760
Температура, °С	117,8	128,3	143,3	165,9	192,2	219,0

Кубашевский и Эванс [12] приводят уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -3460T^{-1} + 3,88 \lg T - 5,6T + 2,81$$

$$(298^\circ \text{ К} - T_{\text{пл}});$$

для $SbCl_3$ (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -3770T^{-1} - 7,04 \lg T +$$

$$+ 29,48 (T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}).$$

Теплоемкость $SbCl_3$. На основании данных Пebaля и Яна в «Термических константах» [11] Келли [14, 70] и др. [12] предложили для истинной теплоемкости $SbCl_3$ (тв) уравнение

$$C_p = 10,3 + 51,1 \cdot 10^{-3}T \quad (\pm 5\%; 273 - 346^\circ \text{ К}).$$

Результаты вычисления по этому уравнению:

Температура, °К	273	300	346
Теплоемкость C_p , кал/град·моль	24,25	25,63	27,97

Теплота плавления $SbCl_3$. Теплота плавления $SbCl_3$ по различным литературным данным приведена в табл. 148.

Таблица 148
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ $SbCl_3$

Теплота плавления кал/г·моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
3010	Вычислено	1899	Толлочко	[208]
—	—	1910	Толлочко и Мейер	[209]
—	—	1928	Герц	[210]
3400	Вычислено	1921	Райдил	[211]
3130	Среднее из кривых в диаграммах для би- нарных систем	1936	Келли	[13]
3030				
2780	—	1949	Брицке, Капустинский	[11]
3030	—	1952	Россини	[5]
3100±300	—	1958	Кубашевский и Эванс	[12]

Примечание. Следует рекомендовать величину 3030 кал/моль.

Теплота испарения $SbCl_3$. Теплота испарения $SbCl_3$ по различным литературным данным приведена в табл. 149.

Таблица 149
ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ $SbCl_3$

Теплота испарения кал/моль	Температура, °C	Метод	Год	Автор	Литературный источник
10700	—	Вычислено из давления пара	1925	Майер	[212]
11550	123	То же	1926	Брауне и Тиде	[213]
13077	25	—	1936	Келли	[14]
10962	219	—	1949	Брицке и Капустинский	[11]
103600	219	—	1952	Россини	[5]
10800	—	—	1958	Кубашевский и Эванс	[12]
10400±300	220	—			
13100±400	25	—			

Энтальпия и энтропия $SbCl_3$. По уравнению для истинной теплоемкости трихлорида сурьмы [120] вычислено [61] значение его энтальпии (табл. 150).

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ $SbCl_3$ (г) [61]

Температура, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль	Температура, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль
400	1915	5,52	800	9700	18,99
500	3840	9,82	900	11670	21,31
600	5780	13,36	1000	13640	23,39
700	7735	16,37			

Келли [56] предложил уравнение для энтальпии $SbCl_3$ (г):
 $H_T - H_{298} = 19,83T + 1,20 \cdot 10^5 T^{-1} - 6315$ (0,1%; 298—1000° K).

Энтропия плавления $SbCl_3$. По данным Келли [13] и Россини [5], энтропия плавления треххлористой сурьмы равна 8,74 кал/град·моль.

Энтропия испарения $SbCl_3$. Келли [14] предлагает для энтропии испарения треххлористой сурьмы $\Delta S_{492} = 21,05$ э. е. Россини [5] рекомендует величину $\Delta S = 21,86$ э. е.

Изобарный потенциал испарения $SbCl_3$. Келли [14] приводит следующие уравнения для ΔZ_T^0 испарения:

$$\Delta Z^0 = 17250 + 32,2T \lg T - 121,74T;$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 4710 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия, изобарный потенциал и энтропия сублимации $SbCl_3$. Келли [14] предлагает для возгонки треххлористой сурьмы следующие уравнения:

$$\Delta H = 15830 + 7,7T - 25,6 \cdot 10^{-3} T^2, \quad \Delta H_{298} = 15855 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta Z^0 = 15830 - 17,73T \lg T + 25,6 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,30T;$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 5111 \text{ кал/моль.}$$

Кубашевский и Эванс [12] рекомендуют следующие величины: $\Delta H_{298} = 15800 \pm 400$ кал/моль, $\Delta H_{346} = 15500 \pm 300$ кал/моль.

Энтропия $SbCl_3$. Для газообразной $SbCl_3$ Келли [71] приводит величину $S_{298}^0 = 80,6 \pm 1,0$. Россини и др. [5] рекомендуют значение 80,8 кал/град·моль.

Для твердой $SbCl_3$ Келли [32] и Кубашевский и Эванс [12] приводят величину $S_{298}^0 = 44,7 \pm 2,0$. Россини и др. [5] рекомендуют значение 44,5 кал/град·моль.

Теплота образования $SbCl_3$. Теплоты образования $SbCl_3$ по различным литературным данным приведены в табл. 151.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $SbCl_3$

Таблица 151

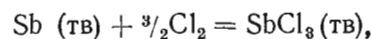
Теплота образования $-\Delta H_{298}$ кал/г-моль	Метод, реакция	Температура °K	Состояние	Год	Автор	Литературный источник
91390	$Sb_{ТВ} + 1,5Cl_2$	—	Твердая	1883	Томсен	[11, 214]
90900	$Sb_2O_3 + 6HCl$	—	—	1884	Гунтц	[215]
91398*	Из элементов	—	Твердая	1884	То же	[165, 215]
88292	»	—	»	1899	Толлочко	[208]
91600	—	281	Жидкая	1949	Брицке, Капустинский	[11]
78500	—	—	Газообразная			
75200	—	298,16	То же			
91340	—	298,16	Кристаллическая			
91400±500	—	298	Твердая	1958	Кубашевский и Эванс	[12]

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

Теплоту образования $SbCl_3$ определял также Эндрюс [216]. Следует рекомендовать величину $\Delta H_{298}^0 = -91340$ кал/моль.

Изобарный потенциал образования $SbCl_3$. Для $SbCl_3(g)$ Россини [5] предложил $\Delta Z_{298}^0 = -72300$ кал/моль, а для $SbCl_3(kp)$ $\Delta Z_{298}^0 = -77620$ кал/моль.

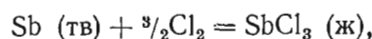
Фихте [217], используя величины, рекомендуемые Келли, теплоты образования $SbCl_3$ и его фазовых превращений, а также энтропии и теплоемкости, составил следующие уравнения для изобарного потенциала образования $SbCl_3$ в разных агрегатных состояниях:



$$\Delta H_T^0 = -91280 - 7,63T + 24,24 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -91280 + 17,53T \lg T - 24,24 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,93T,$$

$$\Delta H_{298}^0 = -91400, \quad \Delta Z_{298}^0 = -77810, \quad \Delta S_{298} = -45,59;$$



$$\Delta H_T^0 = -92700 + 14,07T - 1,36 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -92,700 - 32,36T \lg T + 1,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 130,97T;$$

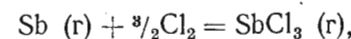


$$\Delta H_T^0 = -75450 + 0,07T - 1,36 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -75450 - 0,16T \lg T + 1,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,23T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -80190 + 3,62T \lg T - 0,42 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,91T;$$



$$\Delta H_T^0 = -130590 + 0,61T + 0,42 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = -130590 - 1,40T \lg T - 0,42 \cdot 10^{-3}T^2 + 50,56T.$$

Пятихлористая сурьма $SbCl_5$ ($M = 299,02$)

Плотность $SbCl_5$. Величины плотности $SbCl_5$, по некоторым литературным данным, приведены в табл. 152.

Таблица 152

ПЛОТНОСТЬ $SbCl_5$ (ж)

Плотность г/см ³	Температура °C	Год	Автор	Литературный источник
2,346	20	1867	Хааген	[218]
2,340	22,7	1904	Руфф и Плате	[219]
2,3356	20,4	1915	Молес	[220]
2,346	20	1928	Герц	[210]

Зависимость плотности $SbCl_5$ от температуры предложена Сагденом [221]:

$$d = 2,392 - 0,00204t$$

и выражается следующими величинами:

Температура, °C	11,5	16	36	52	78
Плотность, d , г/см ³	2,370	2,358	2,319	2,289	2,231

Температура плавления $SbCl_5$. Температура плавления приведена в табл. 153.

Таблица 153

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ $SbCl_5$

Температура		Год	Автор	Литературный источник
°C	°K			
3,0	276,2	1915	Молес	[220]
3,5	276,7	1927	Бильц, Джип	[179]
3,85	277	1936	Келли	[13]
3,0	276,16	1952	Россини	[5]
2-3	275,16-276,16	1958	Кубашевский и Эванс	[12]
2,8	276	1949	Стэлл	[10]

Давление насыщенного пара $SbCl_5$. Давление насыщенного пара $SbCl_5$ приведено в табл. 154.

Кубашевский и Эванс [12] для жидкой $SbCl_5$ предлагают уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -2530T^{-1} + 8,56.$$

Келли [13] приводит сглаженные величины давления насыщенного пара $SbCl_5$:

Давление, ат	0,001	0,01	0,1
Температура, °K	291,6 (ж)	329,2	379,6

Таблица 154
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА $SbCl_5$

Температура		P мм рт. ст.	Год	Автор	Литературный источник
°C	°K				
51,4	324,6	6,0	1926	Брауне, Тиде	[213]
55,1	328,1	7,1			
55,3	328,5	7,3			
57,7	330,9	8,7			
64,5	337,7	11,5			
67,6	340,8	13,6			
67,8	341,0	15,1			
68	341,2	14	1889	Аншютц, Эванс	[222]
72,1	345,1	16,5	1926	Брауне, Тиде	[213]
72,1	345,1	16,5			
76,3	349,5	20,1			
79	352,2	22	1889	Аншютц, Эванс	[222]
84,1	357,1	28,8	1926	Брауне, Тиде	[213]
93	366	43,7			
102—103	375,2—376,2	68	1889	Аншютц, Эванс	[222]
106,2	379,2	76,7	1926	Брауне, Тиде	[213]
111,7	384,7	95,2			
115,8	389	114,0			
117,5	390,5	119,2			
143—144	416,2—417,2	70	1889	Аншютц, Эванс	[222]

Стэлл [10] также приводит сглаженные величины давления насыщенных паров пентахлорида сурьмы:

Давление, мм рт. ст. 1 5 10 20 40 60 100
Температура, °C . . . 22,7 48,6 61,8 75,8 91,0 101,0 114,1

Теплота плавления $SbCl_5$. Величины теплоты плавления $SbCl_5$, по литературным данным, приведены в табл. 155.

Таблица 155
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ $SbCl_5$

Теплота плавления		Температура, °K	Метод	Год	Автор	Литературный источник
молекулярная кал/г-моль	удельная кал/г					
—	8,17	—	—	1914	Молес	[223]
—	8,18	—	Вычислено из собственной частоты	1928	Герц	[210]
2400	—	277	Среднее из бинарных систем	1936	Келли	[13]
2450	—	267	Криоскопические данные	1949	Бекманн	[11]
1920	—	275,1	—	1949	Назу	[11]
2400	—	—	—	1952	Россини	[5]
1400±300	—	275	—	1958	Кубашевский и Эванс	[12]

Энтродия плавления $SbCl_5$. По данным Келли [13], энтродия плавления пятихлористой сурьмы составляет 8,66 кал/град·моль. Россини [5] приводит величину 8,7 кал/град·моль.

Теплота испарения $SbCl_5$. Брауне и Тиде [213] вычислили теплоту испарения из давления насыщенного пара для средней температуры 70°С (11050 кал/моль). По данным Келли [14], для теплоты испарения $\Delta H^0 = 11570$ кал/моль, $\Delta Z^0 = 11570 - 26,0 T$, $\Delta Z_{298}^0 = 3819$ кал/моль.

Бричке и Капустинский [11] приводят величину $\Delta H^0 = 11570$ кал/моль при 340°К.

Россини [5] предлагает для температуры 76,5°С и давления пара 21 мм рт. ст. $\Delta H^0 = 11500$ кал/моль и $\Delta S^0 = 32,9$ кал/град·моль.

Кубашевский и Эванс [12] рекомендуют величину $\Delta H_{298} = 11700 \pm 2500$ кал/моль. Теплота образования $SbCl_5$ приведена в табл. 156.

Таблица 156

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $SbCl_5$

Теплота образования — ΔH_{298}^0 кал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
10480	Калориметрический	1883	Томсен	[224]
107312*	»	1907	Бекманн	[225]
93820 при 200°С	Вычислено по Томсену и теплоте испарения для $SbCl_5$ (г)	1915	Молес	[220]
		1949	Бричке и Капустинский	[11]
93700	Вычислено из констант равновесия для $SbCl_5$ (г)	1926	Брауне и Тиде	[213]
		1949	Бричке и Капустинский	[11]
104876*	Калориметрический	1883 1887 1926	Томсен	[224]
98812*	»		Бертело	[121]
93700	»		Брауне и Тиде	[213]
104900	Для $SbCl_5$ (г)	1949	Бричке и Капустинский	[11]
107300	» $SbCl_5$ (ж)			
107300	» $SbCl_5$ (тв)			
93900	» $SbCl_5$ (г)	1952	Россини	[5]
104800	» $SbCl_5$ (ж)			
104800±3000 298°К	» $SbCl_5$ (ж)			

* Средняя критическая по ИСТ, V, 180, 1929.

Давление диссоциации $\text{SbCl}_5(\text{тв})$. Нотомб [226] измерил плотность пара по Майеру в интервале температур 293—356°С и вычислил K_p для реакции $\text{SbCl}_5(\text{г}) = \text{SbCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2$:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P \text{ (мм рт. ст.)} = 2,22 \text{ (293°С)} \text{ или } 3,38 \text{ (356°С)}.$$

где α — степень диссоциации.

Брауне и Тиде [213] измеряли давление навесок газообразной SbCl_5 в известном объеме и вычислили α и K_p :

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0}; \quad K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P,$$

где P_0 — теоретическое давление.

Полученные данные, приводимые в табл. 157, отвечают уравнению

$$\lg K_p = -\frac{3570}{T} + 9,740.$$

Таблица 157

ЗАВИСИМОСТЬ $\lg K_p$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [213]

Температура		$\lg K_p$	Температура		$\lg K_p$	Температура		$\lg K_p$
°С	°К		°С	°К		°С	°К	
118,8	392	0,548	160,8	434	1,542	205,8	479	2,314
127,8	401	0,715	171,8	445	1,726	214,8	487,5	2,410
129,9	403	0,784	181,8	455	1,849	220,8	494	2,496
140,8	414	1,053	186,8	460	1,906	233,3	506,5	2,785
150,8	424	1,346	190,8	464	2,029	247,8	521	2,908
156,8	430	1,422	200,8	474	2,250	265,8	539	3,161

Опытные данные ($\lg K_p$) отличаются от вычисленных на $\pm 0,05$ в среднем. Данные Нотомба не согласуются с величинами Брауне и Тиде и не могут быть использованы. Из приведенного уравнения получаем для теплоты диссоциации SbCl_5 в газовой фазе среднюю величину -16320 кал/моль.

Учитывая теплоту испарения SbCl_5 и теплоту возгонки SbCl_5 , полученные авторами [213] из давления пара, находим для $\text{SbCl}_3(\text{тв}) + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5(\text{ж}) \Delta H^0 = 13310$ кал/моль. Из калориметрических величин Томсена $\Delta H^0 = -13480$ кал/моль.

§ 11. СЕРНОКИСЛАЯ СУРЬМА $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ($M = 531,68$)

Ряд справочников [5, 11, 12] приводит данные по величине теплоты образования сульфата сурьмы из элементов (табл. 158).

Таблица 158
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТА СУРЬМЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

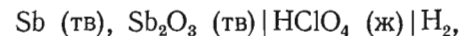
Теплота растворения		Температура °К	Состояние, вид, модификация	Год	Автор	Литературный источник
молекулярная кал/(г·моль)	удельная кал/г					
572200	1076*	—	Кристаллическая То же Твердая	1949	Брицке и Капустинский Россини Кубашевский и Эванс	[11]
575300	1082*	298,16 298		1952		[5]
575300 ± 8000	1082 ± 15*			1958		[12]

* Пересчитано.

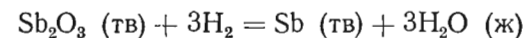
§ 12. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

Восстановление Sb_2O_3 водородом

Либих [227] отметил начало восстановления Sb_2O_3 при красном калении. Ипатьев [228] восстановил Sb_2O_3 водородом под давлением, получив Sb и SbH_3 . Изобарный потенциал реакции вычислен Шуманом [229] из электродвижущих сил ячейки:

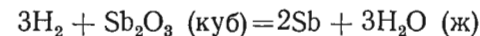


при 25°С $E = 0,01524$ в, с учетом рН $E^0 = 0,1445$ в и для реакции



при 25°С $\Delta Z^0 = 21070$ кал/моль.

Робертс и Фенвик [155] измерили э. д. с. для $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{куб}) | 3,5 \text{NKCl}, \text{AgCl} | \text{Ag}$ и выяснили, что зависимость э. д. с. от рН линейна и для реакции



составляет $\Delta Z_{298}^0 = -19992 \pm 20$ кал/моль.

Измерения константы равновесия (Еллинек, Потехин [217]), не приводят к постоянным и воспроизводимым результатам.

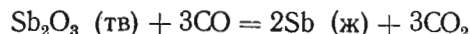
Уравнения для ΔZ^0 реакции $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ и аналогичных реакций могут быть составлены с использованием уравнения для ΔZ^0 образования водяного пара (т. I, стр. 121) и ΔZ^0 образования Sb_2O_3 , которое следует составить, используя величины ΔC_p , ΔS^0 и ΔH , приведенные выше.

Восстановление Sb_2O_3 окисью углерода

При температуре 400—700° С в равновесной смеси газов для реакций:



и



содержание CO_2 больше 99,5% (табл. 159).

Равновесие в газовой фазе для этой реакции, изученное статическим методом при 502 и 596° С, описано в работе Ватанабе [168]. Его данные, по-видимому, содержат ошибку, связанную с термодиффузией.

Ватанабе для реакции восстановления Sb_2O_3 окисью углерода предложил уравнение

Таблица 159

СОСТАВ РАВНОВЕСНОЙ
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Температура, °С	Содержание CO_2 , %	
	опытные данные	вычислено по Уравнению
502	99,92	99,90
596	99,82	99,80
596	99,85	—
596	99,35	—

$$\Delta Z^0 = -33\,461 + 34,286T \lg T -$$

$$-0,0111T^2 + 0,0693T^3 - 88,65T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -35\,560 \text{ кал/моль.}$$

Этому уравнению следует предпочесть уравнение, которое можно составить путем, аналогичным указанному выше для реакции $Sb_2O_3 + H_2$.

Уравнение Ватанабе, по-видимому, не может служить для экстраполяции, так как опытные данные недостаточны и относятся лишь к двум температурам. Кроме того, экспериментальный метод Ватанабе включает в себе ошибку, связанную с термической диффузией.

Восстановление Sb_2S_3 водородом

По Шнейдеру [231], температура начала воспламенения составляет 360° С. Равновесие изучали Пелабон [236], Еллинек и Цаковский [128], а также Брицке и Капустинский [232].

Келли [233] на основании указанных работ сделал следующие расчеты для температур ниже 819° К для твердых компонентов реакции $Sb_2S_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2S$:
для Sb

$$C_p = 5,51 + 1,78 \cdot 10^{-3}T,$$

для Sb_2S_3

$$C_p = 24,2 + 13,2 \cdot 10^{-3}T,$$

$$\Delta C_p = -11,59 - 2,11 \cdot 10^{-3}T,$$

откуда

$$\Sigma = -R \ln K - 26,69 \lg T - 1,06 \cdot 10^{-3}T = \frac{\Delta H_0}{T} + I,$$

где

$$K = \frac{P_{H_2S}^3}{P_{H_2}^3}.$$

Теплота образования Sb_2S_3 $\Delta H_0 = 27350 \text{ кал/моль}$, а H_2S $\Delta H_{298}^0 = 23800 \text{ кал/моль}$. Некоторые данные представлены в табл. 160.

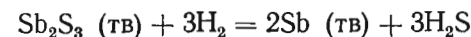
Таблица 160

ЗАВИСИМОСТЬ $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ И ΔZ^0 ОТ T

Температура °С	$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$	ΔZ^0 кал/моль	Литературный источник	Температура °С	$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$	ΔZ^0 кал/моль	Литературный источник
713	0,754	1205	[167, 133]	883	1,27	-1257	[141]
778	0,900	488	[167]	896	1,26	-1233	[141]
783	0,945	264	[141, 222]	898	1,32	-1485	[141]
788	1,10	437	[141, 122]	990	1,80	-3466	[141]
796	1,12	-537	[141, 122]	1096	2,60	-6337	[141]
828	1,07	-3,34	[141]	1196	3,80	-9509	[141]

Результаты всех трех исследований довольно хорошо совпадают.

Вставляя в вышеприведенное уравнение $\Delta H_0 = 27350$ и среднее значение $I = -113,50$, получаем для реакции



$$\Delta Z^0 = 27\,350 + 26,69T \lg T + 1,06 \cdot 10^{-3}T^2 - 113,50T.$$

Восстановление Sb_2S_3 окисью углерода

Величины константы равновесия реакции $Sb_2S_3 + 3CO = 2Sb + 3COS$, измеренной динамическим методом Брицке и Зайцевым [105], представлены в табл. 161.

Используя приведенные выше величины для Sb_2S_3 и Sb и данные для CO и COS (т. I, стр. 119 и 124), можно составить уравнение ΔZ^0 реакции с использованием константы равновесия или величин энтальпий.

Таблица 161
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ
РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура		$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$
°C	°K	
820	1093	$12,05 \cdot 10^{-2}$
922	1195	$15,0 \cdot 10^{-2}$
1024	1197	$20,8 \cdot 10^{-2}$
1026	1199	$38,4 \cdot 10^{-2}$

$\rightleftharpoons 2\text{Sb}_6\text{O}_{13}(\text{кр}) \Delta H_{1003}^0 = -39300 \text{ кал/моль}$; $\text{Sb}_6\text{O}_{13}(\text{кр}) + \text{O}_2 =$
 $= 3\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{кр}) \Delta H_{673}^0 = -25500 \text{ кал/моль}$ (см. также окислы Sb).

Окисление Sb_2S_3 кислородом воздуха

Sb_2S_3 на воздухе при 350°C разлагается на SO_2 и Sb_2O_3 , частично образуется сурьмяная кислота. Сернистых соединений сурьмы не образуется.

Хлорирование Sb_2S_3

Розе [234] установил, что хлор действует на Sb_2S_3 при нагревании с образованием густой жидкости, которой он приписал состав $2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{SbCl}_4$.

Реакция с хлоридами сурьмы

Руфф и Фишер [235], действуя на SbCl_5 хлористой серой ($\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$) в растворе SOCl_2 , выделяли соединение Розе (см. выше — Хлорирование Sb_2S_3) и нашли формулу $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SbCl}_4$.

Восстановление SbCl_3 водородом

Кук [89] нашел, что SbCl_3 может быть перегнан в токе водорода без разложения.

Окисление Sb_2O_3 , Sb_2O_4 и Sb_6O_{13}

Симон и Талер [164] для реакции $2\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{кр}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр})$ определили $\Delta H_{1353}^0 = -55800 \text{ кал/моль}$.

Майер [195] для реакции $2\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{кр. октаэдрич}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр})$ рассчитал $\Delta H_{298}^0 = -52890 \text{ кал/моль}$.

Симон и Талер [176] нашли для реакций: $6\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons$

Глава III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 13. МАГНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 24,312$)

Кристаллическая структура, плотность, коэффициент термического расширения, температура плавления

Кристаллическая структура магния. Тип структуры — А3. Пространственная группа D_{6h}^4 (гексагональная плотная упаковка). Координационное число 2.

Параметры решетки при 25° для чистого металла представлены в табл. 162 и 163.

Таблица 162
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ,
ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ, Å

a	c	c : a	Примечание	Литературный источник
3,22	5,23	1,624	Электролитический Mg, дистиллированный в вакууме	[1,2]
3,206	5,207	1,624	Очень чистый Mg	[21]
<i>Высокая прецизионность</i>				
3,2030 ₀	5,2002 ₁	—	Mg чистоты 99,987% с 0,004% Al и 0,009% Si	[9]
3,2001 ± 0,0 ₃	5,2002	1,625 ± 0,0 ₃	Mg чистоты 99,97%, остальное Fe и Cu	[3]
3,20280 ± 0,0 ₄ 3	5,19983 ± 0,0 ₄ 5	—	Исследования проводились в термостате при 25°C в камере диаметром 57,4 мм (Mg чистотой 99,995% с примесями 0,0 ₃ 6 Fe; 0,0010 Si; 0,0013 Cu; 0,012 Al; 0,0 ₃ 7% Cl)	[4]

Таблица 163
ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ
РЕШЕТКИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [58]

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
10	3,2017	5,1986
310	3,2278	5,2423
597	3,2599	5,2772

Плотность магния. Плотность твердого магния при низких температурах, по данным различных исследований, приведена в табл. 164.

Плотность твердого и жидкого магния в точке плавления, по данным различных исследователей, представлена в табл. 165.

Таблица 164

ПЛОТНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ, г/см^3

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность г/см^3	Метод и материал	Литературный источник
0	1,739	Рассчитано из одного опыта со средним коэффициентом расширения	[5]
17,8	1,740	—	[6]
18	1,737	Рентгенографический, 99,9%-ный Mg	[7]
18	1,739	Непосредственно измерено	[10]
18	1,73827	Рентгенографический	[10]
20	1,737	Литой 99,9% Mg	[8]
25	1,733	Прямой } Отожженный в течение Рентгено- } 140 мин при 405°. Ме- графический } талл содержит 0,004% (Fe + Al) 0,009% Si и следы Zn	[9]
25	1,736		
100	1,725	Рассчитано из одного определения со средним коэффициентом расширения	[5]

Таблица 165

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО МАГНИЯ
В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ, г/см^3

Плотность, г/см^3		Метод	Литературный источник
твердого	жидкого		
1,6468	1,5804	Первая величина вычислена из d^{20} (плотность при 20°С) и коэффициента объемного расширения	[11]
1,642	1,572	То же	[12]
1,70	1,601	Первая величина вычислена	[13]

Плотность жидкого магния в интервале температур точка плавления — 915°С, по данным различных исследователей, представлена в табл. 166. Эдвардс и Тейлор [12] определяли плотность магния (99,99%) пикнометрическим методом.

Таблица 166

плотность жидкого магния

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность г/см^3	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	Плотность г/см^3	Литературный источник
666	1,58	[16]	705	1,53	[14]
667	1,56	[12]	710	1,53	[16]
667	1,565	[12]	711	(1,538)	[12]
673	1,562	[12]	720	1,51	[16]
678	1,55	[16]	750	1,470*	[12]
680	1,55	[14]	755	1,49	[14]
696	1,54	[16]	768	(1,445)	[12]
700	1,544*	[15]	780	1,45	[17]
700	1,536*	[12]	822	(1,478)	[12]
			925	(1,5)	[14]

* Данные получены графической интерполяцией: при 700°С — данных [12], остальные — интерполяцией данных [16].

Для определения плотности жидкого магния Ангабе [18] предложил уравнение

$$d = 1,590 - 0,0,8 (t - 650^\circ\text{C}),$$

справедливое в интервале 650—750°С.

Плотность жидкого магния, по данным различных авторов, приведена в табл. 166.

Ардт и Плётц [13] предложили уравнение

$$d = 1,601 - 0,00131 (t - 650^\circ\text{C}),$$

справедливое в том же интервале. От 650 до 872°С справедливо уравнение

$$d = 1,572 - 0,0,55 (t - 650^\circ\text{C}),$$

предложенное Эдвардсом и Тейлором [19]. Для интервала 675—850°С Гроте и Мангельсдорф [20] предлагают уравнение

$$d = 1,584 - 0,0,18 (t - 675^\circ\text{C}).$$

Коэффициент термического расширения магния. Значения коэффициента термического расширения металлического магния при отрицательных и положительных температурах, по данным различных авторов, приведены в табл. 167.

Таблица 167

ИСТИННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

$t, ^\circ\text{C}$	$\delta \cdot 10^6$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$\delta \cdot 10^6$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$\delta \cdot 10^6$	Литературный источник
-225	5,4	[22]	40	25,7	[23]	160	27,9	[23]
-200	10,6	[22]		25,7	[26]	180	28,2	[23]
-150	18,0	[22]	50	25,15	[25]	200	28,6	[23]
-100	21,1	[22]	60	26,1	[23]	200	27,67	[25]
-51	23,1	[22]	80	26,5	[23]	220	29,0	[23]
-40	24,3	[23]	100	26,8	[23]	240	29,3	[23]
-20	24,7	[23]		25,3	[22]	250	28,43	[25]
0	25,0	[23]		25,98	[25]	260	29,7	[23]
18	24,2	[22]	120	27,2	[23]	280	30,0	[23]
	25,0	[24]	140	27,5	[23]	300	29,18	[25]
20	25,4	[23]	150	26,80	[25]	350	29,92	[25]
	24,34	[25]				400	30,69	[25]

Хиднерт и Свиной [23] предлагают для линейного коэффициента термического расширения в интервале $-40+280^\circ\text{C}$ уравнение

$$\delta = 23,909 + 0,01784(t + 62,7) \cdot 10^{-6}.$$

В интервале $50-500^\circ\text{C}$ δ_I для неотожженного и δ_{II} для отожженного магния, измеренные Остином [27], представлены в табл. 168.

Таблица 168

ИСТИННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

$t, ^\circ\text{C}$	$\delta_I \cdot 10^6$	$\delta_{II} \cdot 10^6$	$t, ^\circ\text{C}$	$\delta_I \cdot 10^6$	$\delta_{II} \cdot 10^6$
50	24,5	26,0	300	30,8	30,7
100	25,4	26,9	350	32,4	31,6
150	26,5	27,8	400	34,5	31,6
200	27,8	28,8	450	36,5	33,5
250	29,1	29,8	500	38,4	34,5

$$B = -\frac{\Delta V}{V} = a \cdot 10^{-7}P - b \cdot 10^{-12}P^2,$$

где P — давление, ат;

a и b — коэффициенты, при 30°C $a = 29,6$, $b = 20,3$; при 75°C $a = 29,97$, $b = 18,0$.

Из измеренного им же внутри кристалла коэффициента линейного расширения параллельно и перпендикулярно гексагональным осям [29] при 30°C $a = 29,53$, $b = 28,3$; при 75°C $a = 29,47$, $b = 24,7$.

С помощью прямых измерений при 30° для нулевого давления для коэффициента изотермического сжатия

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

он же [28] нашел

$$\beta_0 = 29,60 \cdot 10^{-7} (\text{кг/см}^2)^{-1}$$

при коэффициенте давления $(1/\beta_0)(\partial\beta/\partial p)_T = 1,36 \cdot 10^{-5}$; температурный коэффициент [30] $(1/\beta_0)(\partial\beta/\partial t)_T = 2,8 \cdot 10^{-4}$. При 20°C β_0 было рассчитано Эбертом [31] из данных $2\beta_I + \beta_{II}$, причем

$$\beta' = -(1/l_0)(\partial l/\partial p)_T; \beta_0 = 29,29 \cdot 10^{-7} (\text{кг/см}^2)^{-1}.$$

Коэффициент изотермического сжатия может быть рассчитан из атомного веса A , плотности D и абсолютной температуры $T_{пл}$ по уравнению, предложенному Ричардсом [32]:

$$\beta = 0,00021A/[D^{1,25}(T_{пл} - 50)],$$

и равен $\beta = 28 \cdot 10^{-7} \text{ кбар}^{-1}$; по данным Элштейна [33], $\beta = 30 \cdot 10^{-7} \text{ кбар}^{-1}$.

Изменение объема при плавлении магния. По данным Эндо [34], изменение объема при плавлении магния составляет $\Delta V \sim 0,0255 \text{ см}^3/\text{г}$, а по данным Хонда с сотр. [35], $\Delta V = 0,027 \text{ см}^3/\text{г}$.

Температура плавления магния. Температура плавления металлического магния по данным различных исследователей представлена в табл. 169.

С достаточной точностью температура плавления магния установлена равной $650 \pm 1^\circ$ (см. табл. 169), обычно принимается 651°C . В большинстве современных справочников температура плавления магния принимается 650°C .

Таблица 169

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ МАГНИЯ

Температура		Год	Методика и материалы	Литературный источник
°C	°K			
632,5	905,7	1895	—	[36]
650	929,2	1905	—	[37]
649*1	922,2	1909	—	[38]
651*2	924,2	1919	—	[39]
651*3	924,2	1926, 1954	—	[199, 40]
647,5 651	920,7 } 924,2 }	1931	Обе величины получены для 99,99% Mg после 2-й перегонки (дистилляции). Величина 651° C получена в двух случаях, во всех остальных случаях получилось в среднем 647,5° C. Температура измерялась железо-константановой термопарой	[41]
649	922,2	1934	Получено для Mg с содержанием 0,07% Zn; 0,02% Si; 0,01% Cu, 0,04% Mn, 0,05 (Al + Fe)	[42]
650	923,2	1934	Среднее из измеренных температур Pt - PtRh термопарой	[43]
649 ± 0,5	—	1934	Примеси 0,043% Fe, 0,021% Al, 0,008% Cu, Mg — 99,97%. Измерено Pt - Pt Rh термопарой	[44]
649,3	222,5	1935	—	[45]

*1 Температура затвердевания.
*2 Наиболее достоверная цифра, применяется в современных справочниках.
*3 Среднее критическое по ICT.

Давление насыщенного пара
и температура кипения магния

Температура кипения. Нормальная точка кипения магния при 760 мм рт. ст. $1097 \pm 3^\circ \text{C}$ определена в печи с угольной засыпкой платина-платинородиевой термопарой Лейтгебелем [47]. Гринвуд [48] предлагает для точки кипения 1120°C , Дитте [49] рекомендует примерно 1110°C .

Экстраполируя кривую давления пара, Хартманн и Шнейдер [50] нашли 1380°K (1107°C), Кубашевский и Эванс [118] рекомендуют 1105°C .

Критическая температура, вычисленная по формуле Нернста Руффом и Хартманном [51], составляет 2100°K . Хартманн и Шнейдер [52] предложили для определения критической температуры формулу: $T_{\text{кр}} = T_{\text{кип}} \cdot 1,55$. Критическая температура, вычисленная по этой формуле, составляет 2140°K .

Давление насыщенного пара магния. Давление насыщенного пара магния или температуры его кипения измеряли многие исследователи (табл. 170). Все данные согласуются между собой, кроме данных Колмена и Эджертона [53], которые несколько высоки.

Таблица 170

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАГНИЯ

Температура		Давление мм рт. ст.	Литературный источник	Температура		Давление мм рт. ст.	Литературный источник
°C	°K			°C	°K		
300	573,2	0,0275	[53]	875,8	1149	70,0	[50]
350	623,2	0,0318	[53]	876,8	1150	76,0	[50]
400	673,2	0,0255	[53]	885,8	1159	76,0	[54]
426,8	700	0,0690	[53]	886,8	1160	80,0	[50]
432,0	705,2	0,0822	[53]	889,8	1163	84,0	[50]
444,7	717,9	0,0128	[53]	897,8	1171	91,0	[50]
450	723,2	0,0152	[53]	898,8	1172	94,0	[50]
461,5	734,7	0,0230	[53]	907,8	1181	104,0	[50]
461,6	734,8	0,0225	[53]	941,0	1214,2	122,0	[51]
463,2	736,4	0,0226	[53]	941,8	1215	153,0	[50]
465,3	738,5	0,0247	[53]	962,8	1236	190,0	[54]
500	773,2	0,0718	[53]	968	1241,2	184,0	[51]
515,8	789	0,0760	[54]	998,8	1271	274,0	[50]
550	823,2	0,442	[53]	1000	1273,2	(211)	[51]
600	873,2	0,927	[53]	1005,8	1279	300,0	[50]
607,8	881	0,760	[54]	1008	1281,2	(236)	[51]
638	911,2	(9)	[51]	1029,8	1303	380,0	[54]
667	940,2	(10)	[51]	1048	1321,2	511,0	[51]
721	994,2	(20)	[51]	1060	1333,2	590,0	[51]
724,8	998	7,60	[54]	1071	1344,2	751,0	[51]
738,8	1012	10,0	[50]	1100	1373,2	760,0	[49]
749,8	1023	12,0	[50]	1106,8	1380,2 ± 5	760,0	[55]*
804,8	1078	27,0	[50]	1107,5	1380	760,0	[54]
850,8	1124	50,0	[50]	1200	1473,2	760	[56]
873,8	1174	67,0	[50]				

* Экстраполировано.

Кроме них, следует указать также работы Фишера [99], Боура и Брюнера [104], Шнейдера и Эзеха [55], Феттера и Кубашевского [207], Приселкова. Какую группу работ предпочтительнее сейчас, остается неясным.

Несмеянов [66] для вычисления давления пара магния во всем интервале температур от нормальной до точки кипения предложил следующие уравнения:

для Mg(тв)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 9,71243 - 7753,51T^{-1} - 2,453 \cdot 10^{-4}T - 0,22925 \lg T,$$

для Mg(ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 16,79743 - 7844,23T^{-1} + 2,5484 \cdot 10^{-4}T - 2,72798 \lg T.$$

Вычисленные по этим уравнениям температуры и давления представлены в табл. 171 и 172 соответственно.

Таблица 171

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ МАГНИЯ [66]

P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$
10^{-10}	407	10^{-3}	679
10^{-9}	430	10^{-2}	710
10^{-8}	455	10^{-1}	783
10^{-7}	484	1	875
10^{-6}	517	10	996
10^{-5}	554	100	1165
10^{-4}	598	760	1376

Таблица 172

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАГНИЯ ПО УРАВНЕНИЯМ НЕСМЕЯНОВА [66]

$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.
450	$6,39 \cdot 10^{-9}$	800	$1,58 \cdot 10^{-1}$
500	$3,17 \cdot 10^{-7}$	900	1,74
550	$7,75 \cdot 10^{-6}$	1000	10,7
600	$1,11 \cdot 10^{-4}$	1100	44,8
650	$1,04 \cdot 10^{-3}$	1200	148
700	$7,11 \cdot 10^{-3}$	1300	402

Были предложены также многие другие уравнения. В работе Колмена и Эджертона [53] измерения проводились усовершенствованным эффузионным методом Кнудсена на дважды перегнанном в вакууме магнии в интервале температур 426,8—465,3°С. Точность измерений составляла 3%. На основании этих данных было построено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7527,0/T) + 8,589.$$

Для всего интервала температур от 573°К до точки плавления зависимость выражается уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7636,0/T) + 2,5 \lg T - 2,949 \cdot 10^{-3}T + 0,874 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,268.$$

Этому уравнению в табл. 170 соответствуют данные в интервале 300—600°С.

Хартманн и Шнейдер [50] определили давление пара с точностью 5%. Их данные отвечают следующему уравнению:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7115/T) + 8,037,$$

справедливого в интервале 926—1283°К (или от 5 до 300 мм рт. ст.). Однако это уравнение ненадежно. Для того же интервала Тредвеллом и Хартнагелем [59] предложено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7179/T) + 8,095.$$

Колмен и Эджертон [53] предложили два уравнения:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7169/T) + 8,089$$

и

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (6890/T) + 7,836.$$

Ими же предложено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7078/T) + 8,009.$$

вычисленное из давления пара твердого магния. Хорошее совпадение с опытными данными дает уравнение, предложенное Эйкенем [60]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (7610/T) - 1,020 \lg T + 11,61,$$

справедливое в интервале 924° (т. пл) — 1400°К. Для интервала 924—1160°К уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (6890/T) + 7,830$$

предложено Тредвеллом и Амманом [61].

Смит и Свит [62] измеряли давление пара над трижды перегнанным магнием методом Кнудсена с кварцевыми микровесами при 626—818°К. На основании данных и расчетов температурная зависимость давления пара для магния была ими выражена уравнением

$$\lg P (\text{атм}) = 7,919 - 7796T^{-1} - 0,589 \lg T - 0,16 \cdot 10^{-3}T + 0,85 \cdot 10^{-4}T^{-2},$$

справедливом только для твердого металла. Давление пара, вычисленное из уравнения в интервале 600—900°К, примерно на 10% выше, чем давление пара, рассчитанное из уравнения, рекомендованного Кубашевским и Эвансом [63, 118]:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - 7780T^{-1} - 0,855 \lg T + 11,41 (298 - \text{т. пл. } ^\circ\text{K}).$$

Температуры, при которых давление пара магния имеет определенную величину, приведены в табл. 173 и 174. В этих таблицах представлены данные, имеющие практическое значение.

Таблица 173

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАГНИЯ

Давление мм рт. ст.	Температура		Литературный источник
	°С	°К	
10 ⁻⁵	281,3	554,5	[64, 65]
10 ⁻⁴	325,1	598,3	
10 ⁻³	376,4	649,5	
10 ⁻²	436,6	709,8	
10 ⁻¹	515,1	788,3	
1	601,8	875 (тв)	[21, 67, 68]
	621,0	894 (тв)	
10	743	1006,2 (ж)	
40	721,8	995 (ж)	
	838	1111,2	
100	909	1182,2	[21]
	890,3	1163,5	[64]
400	1034	1307,2	[21]
	1107	1380,2	[21]
760	1096,8	1370,0	[64]

Таблица 174

ДАВЛЕНИЕ ПАРА МАГНИЯ, ПО ДАННЫМ БРЮЕРА [69]
(АБСОЛЮТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ, атм)

Давление, атм	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	1
Температура, °К	653 (тв)	715	789	881	1000 (ж)	1399

Данные табл. 173 в интервале давлений 10⁻⁵—1 мм рт. ст. отвечают уравнению

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7760T^{-1} + 9,56 - 0,15 \lg T - 2,87 \cdot 10^{-4}T,$$

рекомендуемому [64] и отвечающему давлению насыщенного пара твердого магния. Данным в интервале 1—760 мм рт. ст. со ссылкой [64] соответствует уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7376T^{-1} + 11,464 - 1,020 \lg T,$$

отвечающее упругости насыщенного пара жидкого магния. Данные [66] в том же интервале отвечают уравнению

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -52,23 \cdot 260T^{-1} + 12,993 (900 - 1070^\circ\text{C}).$$

Кубашевский и Эванс [118] для жидкого магния предлагают уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -7550T^{-1} - 1,41 \lg T + 12,79 (\text{т. пл.} - \text{т. кип.}).$$

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость твердого магния. Эстерман, Фрейдберг и Гольдман [105] измеряли теплоемкость магния между 1,8 и 4,2° К в вакуумном калориметре. Они не приводят численных данных, а лишь график опытных величин. Для магния в указанном температурном интервале они предложили уравнение

$$C_v = 3,25 \cdot 10^{-4}T + 464,5 \left(\frac{T}{342}\right)^3 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

При столь низких температурах практически можно считать $C_v = C_p$ по этому уравнению

$$T, \text{ }^\circ\text{К} \dots\dots\dots 1,8 \quad 4$$

$$C_v, \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \dots\dots\dots 0,00056 \quad 0,002$$

Характеристическая температура θ для решетки Mg ниже 4° К найдена постоянной и равной 342° К. Можно сравнить эту величину с величиной, полученной Клаузиусом и Воганом [106], где теплоемкость и θ измерялись от 11 до 230° К (табл. 175). По данным Смита [108], θ возрастает от постоянной величины 326° К при температурах выше 30° К до 406° К при 0° К.

Таблица 175

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МАГНИЯ,
ПО КЛАУЗИУСУ И ВОГАНУ [106], кал/град·моль

T, °К	C _p =C _v	θ, °К	T, °К	C _p	C _v	θ, °К
11,31	0,013	(450)	48,7	1,330	1,328	318
14,14	0,026	370	51,8	1,518	1,515	318
14,28	0,028	364	55,1	1,724	1,720	317
16,94	0,049	360	63,7	2,214	2,206	318
17,24	0,051	361	86,7	3,247	3,223	325
19,50	0,075	360	93,2	3,546	3,515	321
19,64	0,073	364	99,2	3,718	3,682	324
21,7	0,12	348	106,7	3,878	3,836	332
24,3	0,169	340	115,4	4,200	4,147	324
27,1	0,246	335	124,2	4,426	4,363	321
30,2	0,353	329	136,2	4,640	4,564	326
34,2	0,533	323	145,4	4,830	4,742	320
37,6	0,696	321	163,4	5,070	4,960	319
41,7	0,919	319	172,6	5,192	5,071	315
45,2	1,122	319	182,0	5,229	5,1	—
			191,2	5,329	5,118	—
			217,2	5,46	5,291	—
			228,4	5,52	5,339	—

Выше 40° К θ была найдена практически постоянной 320° К. Между 40 и 11° К θ непрерывно изменялась и имела очевидно приблизительно максимальную величину около 370° К. Величина $\theta = 342^\circ$ К, найденная ниже 40° К, показывает, что θ проходит через максимум перед достижением нижнего предела температур.

Крейдс с сотр. [111] определили теплоемкость магния в интервале 12—320° К. Из своих данных они вычислили энтальпию и энтропию при стандартных условиях.

Льюис [107] определил теплоемкость в интервале 75—288° К, причем для расчета C_v в этом интервале он предложил уравнение

$$C_p - C_v = 2,61 \cdot 10^{-5} C_p^2 T.$$

Данные Льюиса сведены в табл. 176.

Таблица 176

ТЕПЛОЕМКОСТЬ C_p И C_v МАГНИЯ, ПО ДАННЫМ ЛЬЮИСА [107].
кал/град·моль

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	C_v	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	C_v
74,9	2,9	2,87	155,2	5,08	5,00
78,3	3,03	3,00	172,4	5,31	5,22
83,5	3,33	3,30	192,6	5,55	5,44
92,1	3,61	3,57	220,0	5,82	5,69
101,5	3,99	3,93	237,3	5,83	5,82
114,5	4,47	4,42	253,5	5,98	5,70
115,8	4,44	4,39	255,2	5,86	5,91
132,7	4,77	4,71	288,5	6,11	—

Большинство авторов вычисляло истинные теплоемкости из своих опытных данных для средних теплоемкостей. Обе категории величин включены в сводные табл. 177 и 178.

В табл. 178 собраны данные для средних теплоемкостей твердого магния, расположенные по возрастающим средним величинам температурного интервала. При небольших интервалах (особенно при повышенных и высоких температурах) можно в первом приближении считать величину средней теплоемкости в данном интервале равной истинной теплоемкости при средней температуре интервала (таковы, например, данные Магнуса). Значения стандартной теплоемкости твердого магния, рекомендованные в справочниках Келли [95] и Россини [119], 5,7 кал/град·моль.

Таблица 177

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО МАГНИЯ

Температура		Теплоемкость		Литературный источник	Автор	Температура		Теплоемкость		Литературный источник	Автор
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом град			$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом град		
-263,2	10	—	0,01	[95]	Келли	-171,6	101,6	0,164	3,99	[97]	Истмен и др.
-253,2	20	—	0,12	[96, 97]	Нернст, Истмен	-136,2	137	0,1867	4,54	[74]	Эвальд
-248,2	25	—	0,19	[95]	Келли	-123,2	150	—	5,12	[96, 97]	Нернст, Истмен
-246,0	27,2	0,0138	0,335	[96]	Нернст и др.	-123,2	150	—	4,9	[95]	Келли
-243,2	30	—	0,44	[96, 97]	Нернст, Истмен	-117,9	155,3	0,209	5,08	[98]	Брюннер
-242,9	30,3	0,0188	0,458	[96]	Нернст и др.	-100	173,2	0,2101	5,116	[96]	Нернст и др.
-234,2	39	0,0347	0,843	[97]	Истмен и др.	-73,2	200	—	5,58	[97]	Истмен и др.
-233,2	40	—	0,86	[96]	Нернст и др.	-73,2	200	—	5,38	[95]	Келли
-228,1	45,1	0,0501	1,218	[96, 97]	Нернст, Истмен	-39,2	234	0,2311	5,62	[74]	Эвальд
-223,2	50	—	1,47	[73, 96]	Девар, Нернст	-23,2	250	—	5,83	[96, 97]	Нернст, Истмен
-223,2	50	0,0713	1,74	[95]	Келли	-15,4	257,8	0,251	6,11	[97]	Истмен и др.
-223,2	50	—	1,41	[97]	Истмен и др.	0	273,2	0,2386	5,81	[98]	Брюннер
-213,2	60	—	2,05	[97]	То же	0	273,2	—	6,02	[96, 97]	Нернст, Истмен
-203,2	70	—	2,62	[98]	Брюннер	0	273,2	—	5,864	[83, 84]	Поллема и др.
-200	73,2	0,1622	3,949	[96]	Нернст и др.	0	291,2	0,242	5,9	[100]	Сикемп
-198,8	74,4	0,1297	3,155	[97]	Истмен и др.	20	293,2	—	5,97	[57]	—
-198,2	75	0,119	2,90	[97]	Нернст и др.						
-193,2	80	—	3,14	[96, 97]	Нернст и др.						
-183,2	90	—	3,61	[97]	Истмен и др.						
-179,3	93,9	0,1874	4,558	[96]	Нернст и др.						
-173,2	100	—	3,97	[97]	Истмен и др.						
-173,2	100	—	3,77	[95]	Келли						

Температура		Теплоемкость		Литературный источник	Автор	Температура		Теплоемкость		Литературный источник	Автор
°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом град			°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом град		
24,9	298,1	—	6,08	[96, 97]	Нернст, Истмен	116,8	390	—	6,216	[102]	Саба и др.
25	298,2	—	5,71	[95]	Келли	126,8	400	—	6,241		
25,4	298,6	0,25	6,08	[101]	Хонд и др.	136,8	410	—	6,266		
25,4	298,6	0,2633	6,4	[49]	Дитте	146,8	420	—	6,289		
26,8	300	—	6,03	[97]	Истмен и др.	156,8	430	—	6,314		
26,8	300	0,2421	5,89	[74]	Эвальд	166,8	440	—	6,339		
27,8	301	—	5,948	[102]	Саба и др.	176,8	450	—	6,363		
28	301,2	0,2421	5,9	[81]	Ланге	186,8	460	—	6,386		
36,8	310	—	5,982	[102]	Саба и др.	196,8	470	—	6,414		
46,8	320	—	6,013			197	470,2	0,2526	6,14	[88]	Шюбел
50	323,2	0,246	5,98	[88]	Шюбель	200	473,2	0,2691	6,554	[98]	Брюннер
56,8	330	—	6,042			200	473,2	0,2627	6,389	[88]	Шюбел
66,8	340	—	6,072	[102]	Саба и др.	200	473,2	0,267	6,52	[100]	Сикемп
76,8	350	—	6,104			200	473,2	0,2624	6,375		Полпема
86,8	360	—	6,134			206,2	480	—	6,440		Саба и др.
96,8	370	—	6,163	[88]	Шюбель	216,8	490	—	6,467	[102]	
100	373,2	0,2525	6,14	[98]	Брюннер						
100	373,2	0,2557	6,226								
100	373,2	0,255	6,26	[100]	Сикемп						
100	373,2	0,2518	6,12	[83, 84]	Полпема и др.						
100	373,2	0,257	6,26	[21]							
106,8	380	—	6,189	[102]	Саба и др.						

Температура		Теплоемкость		Литературный источник	Автор	Температура		Теплоемкость		Литературный источник	Автор
°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом град			°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом град		
226,8	500	—	6,493			400	673,2	0,2834	6,887	[83, 84]	Полпема
236,8	510	—	6,517			426,8	700	0,292	7,09	[103]	Стэлл и др.
246,8	520	—	6,541			426,8	750	0,298	7,24		
256,8	530	—	6,561	[102]	Саба и др.	500	773,2	0,3673	8,944	[98]	Брюннер
266,8	540	—	6,583			500	773,2	0,2884	7,014	[88]	Шюбел
270	543,2	—	6,591			500	773,2	0,299	7,30	[100]	Сикемп
300	573,2	0,2728	6,634	[88]	Шюбел	500	773,2	0,2939	7,143		
300	573,2	0,276	6,78	[100]	Сикемп	526,8	800	0,305	7,42		Полпема
300	573,2	0,2729	6,631	[83, 84]	Полпема	576,8	850	0,313	7,61		
300	573,2	0,279	6,8	[21]	—	600	873,2	—	7,57	[100]	Сикемп
304	577,2	0,2605	6,335	[88]	Шюбел	600	873,2	0,3045	7,398		Полпема
325	598,2	0,3235	7,87	[81]	Ланге	600	873,2	0,311	7,57	[21]	—
400	673,2	0,2815	6,846	[88]	Шюбел	625	898,2	0,4352	10,63	[81]	Ланге
400	673,2	0,3171	7,721	[98]	Брюннер	626,8	900	0,321	7,81	[103]	Стэлл и др.
400	673,2	0,287	7,04	[100]	Сикемп						

Таблица 178

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО МАГНИЯ

Средняя температура		Пределы температуры, °C		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·X град		
-225	48,2	-253	-196	0,0713	1,74	Девар	[73]
-137,05	136,15	-195,9	-78,2	0,1550	3,78		
-135,65	137,55	-191,6	-79,7	0,1867	4,55		
-132,5	140,70	-186	-79	0,189	4,6		
-90,55	182,65	-195,9	+14,8	0,2068	5,05		
-86,5	186,7	-190	+17	0,2046	4,98		
-86,5	186,7	-190	+17	0,2068	5,03		
-85	188,2	-188	+18	0,222 ₂	5,4		
-84	189,2	-188	+20	0,208	5,06		
-84	189,2	-186	+18	0,210	5,1		
-82,5	190,7	-185	+20	0,223 ₄	5,44	Бехв	[75]
-82,5	190,7	-185	+20	0,222	5,4	Нордмайер	[80]
-59,9	213,3	-79,4	+19,5	0,2311	5,62	Ланге	[81]
-38,8	234,4	-77,6	0	0,2311	5,62	Брюннер	[82]
-31	242,2	-79	+17	0,2284	5,55	Эвальд	[74]
-30,5	242,7	-79	+18	0,233	5,67	Шимпфф	[76]
-9,2	264,0	-37,9	+19,5	0,237	5,7	Грюнайзен	[77]
10	283,2	0	20	0,2423	5,9	Бехв	[75]
28	301,2	1	55,0	0,2421	5,9	Брюннер	[82]
50	323,2	0	99,907 99,717	0,2466	6,0	Поппема	[83, 84]
58	331,2	17	99	0,246	6,0	Войгт	[85]
58	331,2	16	100	0,2486	6,05	Магнус	[86]
58,5	331,7	17	100	0,2475	6,02	Шимпфф	[76]
58	331,2	16	100	0,24865	6,05	Магнус	[87]
58,5	331,7	17	100	0,2485	6,04	Грюнайзен	[77]
58,5	331,7	17	100	0,248	6,04	Ланге	[81]
59	332,2	18	100	0,2469	6,00	Шюбел	[88]
60	333,2	20	100	0,2492	6,06	Штюкер	[89]
60	333,2	20	100	—	6,0	Ричардс	[79]
60	333,2	20	100	0,2477	6,04	Поппема	[83, 84]
60	333,2	20	100	0,24922	6,06	Залезинский	[90]
60,92	334,12	23	98,84	0,2495	6,07	Брюннер	[82]
62	335,2	23	99	0,2499	6,09	Реньо	[91]
85	358,2	18	152	0,2504	6,11	Шюбел	[88]
85	358,2	20	150	0,25348	6,16	Залезинский	[90]
102	375,2	23	181	0,2557	6,23	Брюннер	[82]
107,5	380,7	18	197	0,2526	6,15	Шюбел	[88]
109	382,2	18	200	0,2530	6,15	Залезинский	[90]
110	383,2	20	200	0,25978	6,34	Залезинский	[90]

Продолжение табл. 178

Средняя температура		Пределы температуры		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·X град		
123	396,2	0	{ 247,2 247,05	0,2539	6,19	Поппема	[83, 84]
135	408,2	20	250	0,26612	6,49	Залезинский	[90]
137	410,2	18	256	0,2565	6,24	Магнус	[86, 87]
150	423,2	0	300	—	5,84	Шимпфф, Истмен	[76, 92]
160	433,2	20	300	0,27320	6,65	Залезинский	[90]
161	434,2	18	304	0,2605	6,35	Шюбел	[88]
174,5	447,9	0	{ 348,97 348,92	0,2596	6,34	Поппема	[83, 84]
174,5	447,7	0	{ 349,43 349,42	0,2600	6,34		
185	458,2	20	350	0,2808	6,83		
185	458,2	20	350	0,28081	6,83	Залезинский	[90]
200	473,2	150	250	0,25 ₈	6,27	Авбери и Гриффитс	[93]
209	473,2	18	400	0,2631	6,4	Шюбел	[88]
210	487,2	20	400	0,28833	7,05	Залезинский	[90]
223	496,2	18	428	0,2647	6,45	Шюбел	[88]
227,5	500,7	0	{ 455,24 455,34	0,2660	6,48	Поппема	[83, 84]
228	501,2	0	456,24	0,2653	6,45		
234,9	508,1	24,8	445	0,2798	6,81	Брюннер	[82]
235	508,2	20	450	0,2969	7,23	Залезинский	[90]
259	532,2	18	500	0,2680	6,53	Шюбел	[88]
260	533,2	20	500	0,30414	7,32	Залезинский	[90]
275	548,2	0	{ 350,24 350,20	0,2702	6,59	Поппема	[83, 84]
278	551,2	17	539	0,2780	6,76		
278	551,2	17	539	{ 0,2773 0,2788	6,75	Магнус	[87]
285	558,2	20	550	0,31105	7,33	Залезинский	[90]
300	573,2	250	350	0,26 ₄	6,42	Авбери и Гриффитс	[93]
310	583,2	20	600	0,32089	7,35	Залезинский	[90]
322,5	595,7	20	625	0,2823	6,86		
324	597,2	22	625	0,2823	6,87		
334	607,2	18	650	0,2768	6,75		
335	608,2	20	650	0,3300	8,03	Рооз	[94]
335	608,2	20	650	0,32996	7,38	Штюкер	[89]
357,5	630,7	100	615	—	6,00	Залезинский	[90]
						Истмен и др.	[92]

Продолжение табл. 178

Средняя температура		Пределы температуры		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°С	°К	от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом·град		
400	673,2	350	450	0,28 ₀	6,81	} Авбери и Гриффитс	[93]
500	773,2	450	550	0,29 ₆	7,2		
545	818,2	540	550	0,29 ₆	7,2 ₀		
587,5	860,7	550	625	0,30 ₀	7,3 ₀		
600	873,2	550	650	0,30 ₀	7,3 ₀		
718	991,2	650	775	0,284	6,91	Залезинский	[90]

Уравнение для своих данных дали:
Колмен и Эджертон [53] для атомной теплоемкости

$$C_p = 6,53 + 0,0026(T - 480) \quad (480 - 720^\circ \text{K}),$$

по этому уравнению

$T, ^\circ\text{K}$	500	600	700
$C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$	6,59	6,851	7,11 ₂

Шварц [112] для удельной теплоемкости

$$c_p = 0,242 + 1,05 \cdot 10^{-4}t \quad (18 - 500^\circ \text{C}),$$

по этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	18	100	400
$c_p, \text{ кал/г}\cdot\text{град}$	0,243	0,252	0,284

Вычисленные по этому уравнению данные близки к опытным, полученным Сикемпом [100].

Тредвелл и Хартнагель [113] определил для атомной теплоемкости уравнение

$$C_p = 6,00 + 2,67 \cdot 10^{-3} (T - 300),$$

справедливое для следующих температур (°K): 298,2; 300; 350; 400; 600; 800 и 924°K. По этому уравнению

$T, ^\circ\text{K}$	298,2	400	800
$C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$	6,00 ₆	6,267	7,34

Клаузиус и Воган [106] для атомной теплоемкости дают уравнение

$$C_p = 5,27 + 2,62 \cdot 10^{-3}T \quad (100 - 600^\circ \text{C}),$$

совпадающее с опытными данными Сикемпа [100]. По этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	100	300	600
$C_p, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$	6,26	6,78	7,57

Поппема с сотр. [83, 84] для атомной теплоемкости дает уравнение

$$C_p = 5,8637 + 0,25585 \cdot 10^{-2}t - 0,1148 \cdot 10^{-8}t^2,$$

хорошо согласующееся с собственными опытными данными авторов во всем интервале (0—600°С).

По этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	0	100	400	600
$C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$	5,8637	6,11954	6,887	7,398

Уравнение Хонда и Токунага [114] справедливо в интервале 20—650°С:

$$C_p = 5,33 + 2,45 \cdot 10^{-3}T - 0,103 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (\pm 1\%).$$

По этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	20	100	400
$C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$	5,85	6,191	6,957

Уравнение Келли [116] для теплоемкости твердого магния:

$$C_p = 4,97 + 3,04 \cdot 10^{-3}T + 0,04 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (\pm 0,2\%; 298 - 923^\circ \text{K})$$

По этому уравнению

$T, ^\circ\text{K}$	298	600	900
$C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$	5,92	6,801	7,715

Кубашевский и Эванс [118] со ссылкой на работу [127] предлагают следующее уравнение:

$$C_p = 5,33 + 2,45 \cdot 10^{-3}T - 0,103 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (\pm 1,0\% \quad 293 - T_{\text{пл}}^\circ \text{K}).$$

Из последних данных для высоких температур представляет интерес уравнение Стэлла и Мак-Дональда [103], вычисленное

из опытных величин энтальпий:

$$c_p = 0,1835 + 0,03152T + 1360,5T^{-2} \quad (700 - 923^\circ \text{ K}),$$

$$C_p = 4,463 + 3,697 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2},$$

по этому уравнению

$T, ^\circ\text{K}$	700	800	900
$c_p, \text{ кал/г}\cdot\text{град}$	0,297 ₅	0,3071	0,3222

Измерения производились на дважды сублимированном магнии чистой 99,95—99,98% методом капельного калориметра.

Теплоемкость твердого и жидкого магния в точке плавления. По данным Тредвелла с сотр. [115], удельная теплоемкость в точке плавления равна:

$$c_p (\text{тв}) = 0,298, \text{ а } c_p (\text{ж}) = 0,3738.$$

Последняя величина ими найдена из c_p (тв) и из теплоты плавления. Используя уравнение Стэлла и Мак-Дональда [103], для твердого и жидкого магния получаем:

$$c_p (\text{тв}) = 0,3251 \text{ и } c_p (\text{ж}) = 0,3160.$$

Теплоемкость жидкого магния. По Хонду и Токунага [114], теплоемкость жидкого магния постоянна в интервале 650—860°С с точностью $\pm 3,5\%$ и равна $8,1 \pm 0,3$. Келли [109] также считает ее постоянной в интервале 923—1048°К и с точностью $\pm 10\%$, равной $7,4 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$.

Авбери с сотр. [93] и Залезинский с сотр. [90] определяли среднюю теплоемкость (табл. 179). Тредвелл с сотр. [61] и Стэлл и Мак-Дональд [103] указывают на рост теплоемкости жидкого магния с температурой. Их данные имеют близкие значения.

Стэлл и Мак-Дональд [103], используя опытные величины энтальпий для очень чистого магния (99,95—99,98%), вычислили уравнение для теплоемкости жидкого магния:

$$c_p = 0,2176 + 0,03107T - 484,63T^{-2},$$

справедливое в интервале 700—1100°К. На основании этих данных рекомендуется средняя теплоемкость в интервале 923—2400°К $C_p = 7,9 \pm 0,2 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$.

Авторы настоящего справочника рекомендуют для металлургических расчетов пользоваться значениями теплоемкости магния в интервале 298—3000°К, по Стэлли и Синке [125] (см. табл. 185).

Таблица 179
СРЕДНИЕ И ИСТИННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОГО МАГНИЯ

Температура °С	Теплоемкость		Автор	Литературный источник		
	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град				
650—750	0,266	6,469	Авбери и Гриффитс	[93]		
650—775	0,280	6,809		Залезинский	[90]	
650—775	0,288	7,004	—		[21]	
650—1127	0,284	6,907	Келли	[116]		
650—860	—	7,80	Хонд с сотр.	[114]		
650—857	—	$8,1 \pm 0,3$	Кубашевский	[63]		
650,8	—	7,716	Тредвелл, Амман и Цуррер	[61]		
726,8	—	7,815				
826,8	—	7,945				
926,8	—	8,075				
1026,8	—	8,204				
1119,8	—	8,324				
676,8	0,319	7,75			Стэлл и Мак-Дональд	[103]
726,8	0,324	7,88				
776,8	0,329	8,01				
826,8	0,335	8,14				

Теплоемкость газообразного магния. Стандартная теплоемкость газообразного магния рекомендуется в различных справочниках: Россини [119] $4,968 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$, Стэлл и Синке [125] $4,97 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}$.

Теплота плавления магния. В табл. 180 приведены данные различных авторов, определявших теплоту плавления магния.

Таблица 180

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ МАГНИЯ

Теплота плавления		Автор	Год	Литературный источник
кал/г	кал/моль			
<i>Калориметрические определения</i>				
58,0	1410,6	Ричардс	1910	[79]
72,0	1750	Рооз	1916	[94]
46,5	1130	Авбери и Гриффитс	1926	[93]
—	1703	—	1926	[57]
55,5	1350	Залезинский и Зулинский	1928	[90]
—	2000 ± 120	Рейнхарц	1945	[117]
88 ± 2	2140 ± 50	Стэлл и Мак-Дональд	1955	[103]

Продолжение табл. 180

Теплота плавления		Автор	Год	Литературный источник
кал/г	кал/моль			
<i>Величины, вычисленные из понижения точки затвердевания</i>				
70,0	1700	Рооз	1916	[94]
46,0	1120	Залезинский и Зулинский	1928	[90]
<i>Величины, рекомендуемые в различных справочниках</i>				
—	2140	Келли	1960	[116]
—	2160	Брицке	1949	[123]
—	2200	Россини	1952	[119]
—	2100±100	Кубашевский	1958	[118]

Как видно, в современной литературе имеются расхождения в оценке величины $L_{пл}$; рекомендуемая величина равна 2140 кал/моль.

Теплота испарения магния. В табл. 181 приведены данные по теплоте испарения магния.

Таблица 181

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ МАГНИЯ

Температура °С	Теплота испарения		Автор	Год	Литературный источник
	кал/г	кал/моль			
<i>Калориметрические определения</i>					
—	1315	31580	Ричардс	1910	[79]
—	1700	41340	Ван Аубел	1913	[1]
965	2020±80	49100±2000	Татэ	1914	[120]
т. кип.	—	32517	Келли	1935	[54]
1375° К	—	32000	Эйкен	1936	[60]
<i>Величины, вычисленные из давлений насыщенного пара, теплоты сублимации, теплоты плавления и др.</i>					
т. пл.	—	33832	Авбери и Гриффитс	1926	[93]
т. кип.	—	32800	Хартманн и Шнейдер	1929	[50]
т. кип.	—	32540	Боур и Брюннер	1934	[121]
т. кип.	—	32840	Тредвелл	1934	[59]
877	—	33250	Колмен, Эджертон	1935	[122]
абс. 0	—	34800	Эйкен	1936	[60]

Теплота испарения магния при 1107°С, рекомендуемая в различных справочниках (в кал/моль): Брицке [123] 32552, Россини [119] 31500 (при 1122°С), Кубашевский [118] 30500±1500 (при 1105°С) (при 25°С — 33600±2000), Келли [54] 32517 (при 25°С — 35146), Стэлл и Синке [125] 30750 (при 1117°С) и 35600 (при 25°С).

Принимая рекомендованные Келли [116] значения энтропии для жидкого и газообразного магния в точке кипения 20,92 и 43,20 э. е. соответственно, получим для теплоты испарения магния величину 31192 кал/моль.

Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной $L_{исп} = 35600$ кал/моль.

Тредвелл и Амман [61] на основании давления пара жидкого магния и теплоемкостей составили уравнение для $L_{исп}$ жидкого магния:

$$L_{исп} = 34800 - 2,025T$$

по этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	25	650	1107
$L_{исп}, \text{ кал/моль}$	34296	32930	32000

по уравнению Келли [54]

$$L_{исп} = 35870 - 2,34T$$

$t, ^\circ\text{C}$	25	650	1107
$L_{исп}, \text{ кал/моль}$	35147	33630	22770

Используя последние данные Келли [116] по теплоемкости жидкого магния, авторы предлагают следующее уравнение:

$$L_{исп} = 35870 - 2,03T$$

$t, ^\circ\text{C}$	25	650	1107
$L_{исп}, \text{ кал/моль}$	35265	34000	33070

Теплота возгонки магния. В табл. 182 приведена теплота возгонки, вычисленная из давления пара твердого магния.

Величины, рекомендуемые в различных справочниках (в кал/моль): Брицке [123] 34400 (719°К), Кубашевский [118] 35000±2000 (при 25°С) (при 650°С 34000±1500), Россини [119] 35900 (при 25°С), Келли [54] 35907 (при 25°С). Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной $L_{возг} = 35900$ кал/моль.

Зависимость теплоты возгонки магния от температуры представлена уравнением Смита и Свайта [62], составленным на ос-

Таблица 182

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ МАГНИЯ

Температура °К	$L_{\text{возг}}$ кал/моль	Автор	Год	Литературный источник
923	33962	Колмен, Эджертон	1934	[53]
719	34440	Колмен и Эджертон	1935	[122]
0	34848*	} Колмен и Эджертон	1934	[53]
0	34935**			
0	35330	Клаузиус и Воган	1930	[106]
0	35670±630	Смит и Свайт	1959	[62]
298	35600	Стэлл и Синке	1956	[125]

* Вычислено из уравнения

$$L_{0^{\circ}} = 4,575 A - \int_0^{T'} C_p (г) dT + \int_0^{T'} C_p (тв) dT,$$

где коэффициент $A = 7527,0$ (из уравнения давления пара) $C_p (г) = 5/2 R$; $\int_0^T C_p (тв) dT$

между 0 и $T' = 719,3^{\circ} \text{К}$ (средняя температура измерения упругости пара) равен 3985.

** Следует из общего уравнения давления пара.

новании величины давления пара и целого ряда данных сигма-функций при температуре измерения:

$$L_{\text{возг}} = 35670 - 1,17T - 0,75 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,78 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Келли [54] дает уравнение

$$L_{\text{возг}} = 36560 - 1,23T - 0,665 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,678 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Расчет величины $L_0 = \Delta H_0^{\circ}$ (теплота возгонки при 0°К) из давления пара с помощью величин $H_T - H_0$ для насыщенного пара и конденсированной фазы приводит к значениям, представленным в табл. 182.

Используя новое уравнение Келли [116] для теплоемкости твердого магния, можно написать его так:

$$L_{\text{возг}} = 36560 - 1,52 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,04 \cdot 10^5T^{-1}.$$

По этому уравнению

$t, ^{\circ}\text{C}$	25	100	650
$L_{\text{возг}}, \text{ кал/г-атом}$	36438	36359	35274

Энтальпия, энтропия, изобарные потенциалы, функции Φ' и Φ'' магния

Энтальпия магния. Величины $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$,

основанные на опытной кривой теплоемкости твердого магния, были вычислены в работе Митинг [124]; ее данные представлены в табл. 183.

Более поздние данные (для температур выше комнатной), заимствованные из справочника Стэлла и Синке [125] для твердого, жидкого и газообразного магния, представлены в табл. 184. Их же данные для энтальпии магния — идеального

Таблица 183

ЭНТАЛЬПИЯ И ФУНКЦИЯ Φ' ТВЕРДОГО МАГНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [124]

Температура		C_p кал/г-атом-град	$H_T - H_0$ кал/г-атом	Φ' кал/г-атом-град	Температура		C_p кал/г-атом-град	$H_T - H_0$ кал/г-атом	Φ' кал/г-атом-град
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$				$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$			
-263,2	10	(0,02)	(0,042)	(0,001)	-33,2	240	5,73	901	3,31
-253,2	20	(0,14)	(0,664)	(0,011)	-23,2	250	5,76	959	3,47
-243,2	30	0,45	3,36	0,037	-13,2	260	5,80	1017	3,62
-233,2	40	0,91	10,0	0,087	-3,2	270	5,84	1075	3,77
-223,2	50	1,48	21,8	0,163	6,8	280	5,86	1133	3,91
-213,2	60	2,21	40,3	0,263	16,8	290	5,87	1192	4,06
-203,2	70	2,90	66,0	0,386	26,8	300	5,88	1251	4,20
-193,2	80	3,50	98,1	0,532	46,8	320	5,93	1369	4,47
-183,2	90	3,90	116	0,694	66,8	340	6,07	1489	4,73
-173,2	100	4,20	176	0,866	86,8	360	6,20	1612	4,98
-163,2	110	4,44	219	1,05	106,8	380	6,30	1737	5,23
-153,2	120	4,64	265	1,23	126,8	400	6,40	1864	5,46
-143,2	130	4,80	312	1,41	146,8	420	6,53	1993	5,69
-133,2	140	4,94	360	1,60	166,8	440	6,69	2125	5,91
-123,2	150	5,06	410	1,78	186,8	460	6,85	2260	6,13
-113,2	160	5,18	462	1,96	206,8	480	7,00	2398	6,34
-103,2	170	5,27	514	2,14	226,8	500	7,15	2540	6,54
-93,2	180	5,37	567	2,31	246,8	520	7,30	2683	6,74
-83,2	190	5,45	621	2,49	266,8	540	7,45	2832	6,94
-73,2	200	5,52	676	2,66	286,8	560	7,61	2982	7,13
-63,2	210	5,59	732	2,83	306,8	580	7,78	3136	7,32
-53,2	220	5,64	788	2,99	326,8	600	7,93	3293	7,51
-43,2	230	5,69	844	3,15	346,8	620	8,15	3453	7,69

Примечание. При температуре 50, 100, 150, 200, 250 и $273,2^{\circ} \text{К}$ в ИСТ [40] рекомендуются значения энтальпии соответственно: 21,6; 162,4; 394,3; 664,1; 948,4 и 1084,7 кал/г-атом.

Таблица 184

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ Ф' И Ф'' ДЛЯ ТВЕРДОГО, ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО МАГНИЯ [125]

Температура		$H_T^0 - H_{298,2}^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом·моль	Ф'	Ф''	Температура		$H_T^0 - H_{298,2}^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом·моль	Ф'	Ф''
°С	°К			кал/г-атом × моль		°С	°К			кал/г-атом × моль	
Твердый						Газообразный					
25	298	0	7,81	3,81	7,81	1127	1400	41074	43,19	13,00	13,86
27	300	10	7,85	3,83	7,82	1227	1500	41570	43,53	15,02	15,82
127	400	620	9,60	5,02	8,05	1327	1600	42070	43,85	16,81	17,56
227	500	1256	11,02	6,12	8,51	1427	1700	42560	44,15	18,42	19,12
327	600	1920	12,23	7,04	9,03	1527	1800	43060	44,44	19,86	20,52
427	700	2610	13,29	8,00	9,57	1627	1900	43560	44,71	21,16	21,79
527	800	3330	14,26	8,61	10,10	1727	2000	44060	44,96	22,33	22,93
627	900	4095	15,15	9,27	10,60	1827	2100	44550	45,20	23,55	23,99
650	923	4275	15,35	9,41	10,71	1927	2200	45050	45,43	24,41	24,96
Жидкий											
650	923	6415	17,67	9,42	10,72	2027	2300	45550	45,66	25,34	25,86
727	1000	7010	18,29	10,09	11,28	2127	2400	46040	45,87	26,19	26,69
827	1100	7810	19,06	10,88	11,96	2227	2500	46540	46,07	26,98	27,46
927	1200*	8640	19,78	11,59	12,58	2327	2600	47040	46,26	27,71	28,17
927	1200*	8580	19,72	11,57	12,57	2427	2700	47540	46,45	28,40	28,85
1027	1300	9490	20,46	12,24	13,16	2527	2800	48040	46,63	29,05	29,48
1027	1300*	9360	20,24	12,24	13,05	2627	2900	48540	46,81	29,66	30,08
1127	1400*	10140	20,92	12,82	13,67	2727	3000	49040	46,91	30,165	30,63

* По данным Келли [116].

одноатомного газа в интервале температур 298—3000° К представлены в табл. 185.

Ими приняты значения: $H_{298,2}^0 - H_0^0 = 1195$ кал/моль; $\Delta H_{пл} = 2140$ кал/моль; $\Delta H_{исп} = 30750$ кал/моль; стандартная энтропия S_{298}^0 7,81 э. е. Для магния идеального одноатомного газа $H_{298,2}^0 - H_0^0 = 1481$ кал/моль.

Келли [116] рекомендует следующие уравнения зависимости энтальпии от температуры: для твердого магния

$$H_T - H_{298,2} = 4,97 + 1,52 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,04 \cdot 10^5 T^{-1} - 1604,$$

справедливое в интервале 298—923° К, точность 0,2%; для жидкого магния

$$H_T - H_{298,2} = 7,80T - 780 \quad (\pm 0,1\%; 923 - 1400^\circ \text{К});$$

Таблица 185

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАГНИЯ (ИДЕАЛЬНЫЙ ОДНОАТОМНЫЙ ГАЗ), ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [125], В ИНТЕРВАЛЕ 298—3000° К И ПО КЕЛЛИ [116], В ИНТЕРВАЛЕ 3500—8000° К

(агрегатные состояния магния: до 923° К — твердый, 923 — 1378° К — жидкий)

Температура		C_p^0 кал/г-атом·град	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/г-атом	S_T^0 кал/г-атом·град	Ф'	Ф''	Образование из стандартного состояния		
°С	°К				кал/г-атом × град		ΔH_T^0 кал/г-атом	ΔZ_T^0 кал/г-атом	lg K _p
25	298	4,97	0	35,51	30,56	35,51	35600	27341	20,042
27	300	4,97	9	35,54	30,56	35,51	35599	27292	-19,883
127	400	4,97	506	36,96	31,99	35,70	35486	24542	-13,410
227	500	4,97	1003	38,07	33,11	36,07	35347	21822	-9,539
327	600	4,97	1500	38,98	34,01	36,48	35180	19130	-6,968
427	700	4,97	1996	39,75	34,78	36,90	34986	14464	-5,140
527	800	4,97	2493	40,41	35,45	37,30	34763	13843	-3,782
627	900	4,97	2990	40,99	36,02	37,67	34495	11239	-2,729
727	1000	4,97	3487	41,52	36,56	38,04	32077	8847	-1,933
827	1100	4,97	3984	41,99	37,02	38,37	31774	6551	-1,301
927	1200	4,97	4480	42,42	37,46	38,69	31440	4272	-0,778
1027	1300	4,97	4970	42,82	37,86	39,00	31087	2019	-0,339
1127	1400	4,97	5474	43,19	38,22	39,28	0	0	0
1227	1500	4,97	5971	43,53	38,56	39,55	0	0	0
1327	1600	4,97	6468	43,85	38,88	39,81	0	0	0
1427	1700	4,97	6964	44,15	39,19	40,06	0	0	0
1527	1800	4,97	7461	44,44	39,48	40,30	0	0	0
1627	1900	4,97	7958	44,71	39,75	40,53	0	0	0
1727	2000	4,97	8455	44,96	40,00	40,74	0	0	0
1827	2100	4,97	8952	45,20	40,24	40,94	0	0	0
1927	2200	4,97	9448	45,43	40,47	41,14	0	0	0
2027	2300	4,97	9945	45,66	40,70	41,34	0	0	0
2127	2400	4,97	10443	45,87	40,90	41,52	0	0	0
2227	2500	4,98	10940	46,07	41,11	41,70	0	0	0
2327	2600	4,98	11438	46,26	41,30	41,87	0	0	0
2427	2700	4,99	11937	46,45	41,48	42,03	0	0	0
2527	2800	5,00	12436	46,63	41,66	42,19	0	0	0
2627	2900	5,01	12937	46,81	41,84	42,35	0	0	0
2727	3000	5,02	13438	46,97	41,99	42,48	0	0	0
2227	3500	—	15980	47,77	42,79	43,21	0	0	0
3727	4000	—	18610	48,47	43,45	43,82	0	0	0
4227	4500	—	21400	49,13	44,03	44,36	0	0	0
4727	5000	—	24410	49,76	44,58	44,88	0	0	0
5727	6000	—	31355	51,03	45,57	45,82	0	0	0
6727	7000	—	39955	52,35	46,44	46,65	0	0	0
7727	8000	—	50805	53,79	47,26	47,44	0	0	0

для газообразного магния

$$H_T - H_{298,2} = 4,97T - 1482 \quad (\pm 0,2\%; 923 - 3500^\circ \text{K}).$$

Энтропия магния. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости магния в интервале 11—228°K Клаузиус и Воган [106] и в интервале 74—289°K Истмен и Родебуш [97] получили одну и ту же величину стандартной энтропии твердого магния $S_{298}^0 = 7,77 \pm 0,1$ кал/моль·град. Экстраполяция ниже 11,3°K вносит в величину S_{298}^0 лишь 0,004 э. е.

В справочниках Келли [95] и Россини [119] рекомендуется величина $S_{298}^0 = 7,77 \pm 0,05$ кал/моль·град.

Брицке [123] рекомендует величину $7,8 \pm 0,1$ кал/моль·град. По более поздним данным (кривая теплоемкости в интервале 12—320°K), Крейдж с сотр. [111] приводит величину $S_{298}^0 = 7,81$ э. е. Эта же величина рекомендуется в справочнике Стэлла и Синке [125] и в настоящем справочнике.

Энтропия плавления магния. Вследствие расхождения в теплотах плавления магния, имеющих в современной литературе, мы получаем две величины для энтропии плавления (если брать крайние значения $L_{пл}$):

$$\Delta S_{пл} = \frac{2000}{923} = 2,167 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta S_{пл} = \frac{2200}{923} = 2,383 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Россини [119] рекомендует величину $\Delta S_{пл} = 2,40$ кал/моль·град, Келли [116] дал величину 2,32 кал/моль·град.

Энтропия испарения магния. Приращение энтропии при испарении в точке кипения (или эмпирическое правило Трутона) было найдено Хартманном и Шнейдером [52], Боуром и Брюннером [121], Тредвеллом и Хартнагелем [59] как $L_{исп}/T_{кип} = 23,8$; Келли [54] как $L_{исп}/T_{кип} = 23,6$; Тредвеллом, Амманом и Цуррером [61] как $L_{исп}/T_{кип} = 22,61$; Эйкенем [60] как $L_{исп}/T_{кип} = 23,2$. Россини [119] рекомендует величину

$$\Delta S_{исп} = 22,60 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Принимая для теплоты испарения при 1117°С (температура кипения) величину 30750 кал/моль, получаем $\Delta S_{исп} = 22,122$ кал/моль·град.

Для расчета энтропий магния при различных температурах используем уравнения Келли для теплоемкости твердого и жид-

кого магния $L_{пл} = 2140$ кал/моль и $L_{исп} (1117^\circ) = 30750$ кал/моль, из которых следует:
для Mg (тв)

$$S_T^0 = -21,48 + 11,45 \lg T + 3,04 \cdot 10^{-3}T - 0,02 \cdot 10^5 T^{-2};$$

из уравнения Стэлла и Мак-Дональда [103] для теплоемкости жидкого магния получаем:

для Mg (ж)

$$S_T^0 = -20,907 + 12,2 \lg T + 2,6 \cdot 10^{-3}T + 0,059 \cdot 10^5 T^{-2},$$

являющееся более точным, чем уравнение Келли.

$$S_T^0 = -35,63 + 17,95 \lg T;$$

для Mg (г)

$$S_T^0 = 7,04 + 11,45 \lg T.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины энтропии в основном совпадают с заимствованными величинами, приведенными в табл. 184.

Энтропия газообразного магния. Клаузиус и Воган [106] из экспериментальных термодинамических данных (энтропия твердого магния, данные по высокотемпературным теплоемкостям и давление пара) нашли для Mg (г) величину $S_{298}^0 = 35,29$ э. е.

Квантово-статистический расчет [106] для Mg (г), рассматриваемого как идеальный одноатомный газ, дает величину $S_{298}^0 = 35,52$. Величины, приводимые в основных современных справочниках: Россини [119] 35,504 э. е., Келли [95] и Стэлла и Синке [125] $35,51 \pm 0,01$ э. е. Значения энтропии газообразного магния (идеальный одноатомный газ) в интервале 298—8000°K, рассчитанные статистическим методом по данным Стэлла и Синке [125] и Келли [116], представлены в табл. 185.

Изменение изобарного потенциала для фазовых превращений магния. Стандартная свободная энергия процесса испарения жидкого магния, по Келли [54], составляет 27010 кал/моль, а уравнение изменения свободной энергии процесса

$$\Delta Z_T^0 = 35870 + 5,60T \lg T - 43,58T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 27014.$$

Уравнение изменения свободной энергии при сублимации:

$$\Delta Z_T^0 = 36560 + 2,83T \lg T + 0,665 \cdot 10^{-3}T -$$

$$- 0,339 \cdot 10^5 T^{-1} - 36,74T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 27646 \text{ кал/моль}.$$

Россини [119] рекомендует для ΔZ_{298}^0 возгонки магния пользоваться величиной 27600 кал/моль, а для реакции $\text{Mg (т)} \rightarrow \text{Mg (г)}$ при 25°С

$$\lg K_p = \lg P \text{ (атм)} = -20,23.$$

Для примера приведем вывод уравнения для ΔZ_T^0 как функции температуры при фазовых превращениях магния.

Принимаем следующие уравнения теплоемкостей магния в различных фазовых состояниях:
для Mg (тв)

$$C_p = 4,97 + 3,04 \cdot 10^{-3}T + 0,04 \cdot 10^5 T^{-2},$$

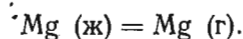
для Mg (ж) [103]

$$C_p = 5,292 + 2,60 \cdot 10^{-3}T - 0,118 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для Mg (г)

$$C_p = 4,97.$$

Испарение магния можно выразить аналогично химической реакции:



Изменение теплоемкости $\Delta C_p = C_p \text{ (г)} - C_p \text{ (ж)}$:

$$\Delta C_p = -0,32 - 2,60 \cdot 10^{-3}T + 0,118 \cdot 10^5 T^{-2}$$

и теплоту испарения

$$L_{\text{исп}} = L_{0 \text{ исп}} + \int_0^T \Delta C_p dT = L_{0 \text{ исп}} - 0,32T - 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,118 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Подставляя $T = 1390^\circ \text{K}$, $L_{\text{исп}} = 30750 \text{ кал/моль}$, получаем $L_{0 \text{ исп}} = 32593,5 \text{ кал/моль}$.
Исходя из уравнения

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta Z^0}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} = -\frac{L_{\text{исп}}}{T^2},$$

получаем

$$\Delta Z^0 = -T \int \frac{L_{\text{исп}}}{T^2} dT + IT.$$

Подставляя в это уравнение вместо $L_{\text{исп}}$ его значение и интегрируя, получаем

$$\Delta Z_T^0 = 32593 + 0,32 \cdot 2,303T \lg T + 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,059 \cdot 10^5 T^{-1} + IT.$$

Для нахождения величины I используем давление насыщенного пара жидкого магния по уравнению

$$\Delta Z_T^0 = -RT \ln P_{\text{нас}}.$$

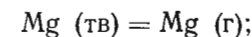
Среднее значение константы I равно 30,28. Таким образом, мы приходим к уравнению

$$\text{Mg (ж)} = \text{Mg (г)};$$

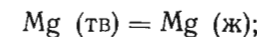
$$\Delta Z_T^0 = 32593 + 0,735T \lg T + 1,30 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,059 \cdot 10^5 T^{-1} - 27,54T;$$

при $T = 1390^\circ \text{K}$ $\Delta Z_T^0 = 42 \text{ кал/моль}$.

Аналогичным образом можно составить уравнение для возгонки и, как разность уравнений для возгонки и испарения, уравнение для плавления:



$$\Delta Z_{\text{возг}}^0 = 36022 + 1,52 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^5 T^{-1} - 28,07T$$



$$\Delta Z_{\text{пл}}^0 = 3429 - 0,735T \lg T - 0,22 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,079 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,53T,$$

при $T = 923^\circ \text{K}$ $\Delta Z_{\text{пл}}^0 = 750 \text{ кал/моль}$.

Функции Φ' и Φ'' для магния. В табл. 183 приведены значения функции Φ' , вычисленные в работе Митинг [124] по уравнению

$$\Phi' = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT.$$

В табл. 184 и 185 приведены значения функций Φ' и Φ'' , вычисленные по уравнениям:

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

и

$$\Phi'' = -\frac{Z_T^0 - H_{298}}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^0.$$

В табл. 184 значения функции Φ' рассчитаны авторами.

§ 14. ОКИСЬ МАГНИЯ MgO (M = 40,311)

Молекулярный объем, по данным Бекенкампа [128], составляет 11,2; Гейслер [129] предлагает величину 11,37 см³/моль.

Кристаллическая структура MgO. Окись магния имеет кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl [130]. Класс симметрии O_h⁵ [130, 131], параметр *a* решетки в Å, определенный рентгенографически, представлен в табл. 186, а определенный методом электронной дифракции — в табл. 187.

Таблица 186

ПАРАМЕТР *a* РЕШЕТКИ MgO, ОПРЕДЕЛЕННЫЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИ

<i>a</i> , Å	Автор	Год	Источник
4,203	Уайкофф	1925	[132]
4,208 ± ±0,0 ₂ 1	Брох и Гольдшмит	1926	[133]
4,205	Брох	1927	[134]
	Натта и Пассерини	1926	[135]
4,201 ± ±0,0 ₂ 3	Бюссем и Кеберих	1932	[136]
4,203 ± при 22°С	Бюссем с сотр.	1935	[137]

Таблица 188

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА *a* MgO ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО БЮССЕМУ И ДР. [137]

Температура		<i>a</i> , Å	Температура		<i>a</i> , Å
°С	°К		°С	°К	
-173	100	4,1976	500	773	4,2289
-54	219	4,1996	750	1023	4,2430
+22	295	4,2034	1000	1273	4,26215
250	523	4,2145	1250	1523	4,2779
295	568	4,2186	1300	1573	4,2819

Таблица 187

ПАРАМЕТР *a* РЕШЕТКИ MgO, ОПРЕДЕЛЕННЫЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

<i>a</i> , Å	Автор	Год	Источник
4,18	Понт	1929	[138]
4,20			
4,188	Дербишайр и Купер	1934	[139]
4,192 ± ±0,008	Шишаков и Татаринова	1934	[140]

В справочнике Ланге [81] рекомендуется величина *a* = 4,203. В табл. 188 показана зависимость параметра решетки *a* химически чистого MgO от температуры.

Плотность MgO. По данным, полученным рентгенографически, плотность окиси магния MgO равна 3,545 г/см³ [141] и 3,57 г/см³ [134]. Билтц [142] дает величину 3,577 г/см³. Понт [143] электронографически определил плотность

3,62 г/см³. Величины, рекомендуемые в различных справочниках Ланге [81] 3,65 г/см³, Гудман [21] 3,58 г/см³.

Кольгров с сотр. [144] на основе расчета рентгенограмм показали, что теоретическая плотность чистого MgO составляет 3,58 г/см³.

Коэффициент термического расширения MgO. Объемный коэффициент термического расширения в зависимости от температуры, измеренный Силенузом и Гольцманом [145] на кристаллах MgO, подвергнутых перегонке, представлен в табл. 189.

Между 120 и 270°С Истменом [146] найдено соотношение

$$\alpha_v = [1140 + 0,92(t - 120)] 10^{-8}$$

Шарма [147] вплоть до 710°С для коэффициента термического расширения предлагает соотношение

$$\alpha_v = 0,0_4 1098 + 0,0_8 5865t - 0,0_{11} 1052t^2$$

Отдельные значения коэффициента термического расширения MgO (средние значения для интервала температур, указанных под знаком $\alpha_{t, t'}$) были получены Бюссемом [136]: $\alpha_{20^\circ, 1300^\circ} = 14,45 \cdot 10^{-6}$; Хайндом с сотр. [148] $\alpha_{30^\circ, 75^\circ} = 12,0 \cdot 10^{-6}$; Бриджменом [149] $\alpha_{0^\circ, 1600^\circ} = 14,29 \cdot 10^{-6}$.

Температура плавления MgO. Окись магния плавится при 2800 ± 13°С [150]; Руфф [151] дает 2580°С. Дюранд [152] вычислил из упругих параметров температуру плавления 2850°К. Честер [153] из постоянной решетки, заряда иона и атомного веса нашел $t_{пл} = 3073^\circ$ К. Значения температуры плавления, приводимые в основных современных справочниках, также сильно различаются между собой: по Кубашевскому [118], 2800°С, по Келли [67], 2915°К, по Россини [119], 3173°К.

Температура кипения MgO. Окись магния закипает в любой атмосфере при давлении 760 мм рт. ст. около 2800—2850°С, но выше точки плавления [154]. Ланге [81] рекомендует для $t_{кип}$ 3600°С, Кубашевский [118] 2770°С.

Давление насыщенного пара MgO. Дрюммонд и Бэрроу [155] указывают, что давление пара MgO над кристаллическим веществом равно 0,1 мм рт. ст. при 2000°К. Эти данные для ряда температур представлены в табл. 190.

Таблица 189
ОБЪЕМНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ MgO

<i>t</i> , °C	$\alpha_{t, t'}$		<i>t</i> , °C	$\alpha_{t, t'}$	
	9-01	Δ _v		9-01	Δ _v
67,3	11,2	450,6	14,06	852,2	15,77
151,0	12,26	553,3	14,83	952,2	16,44
249,0	12,72	655,70	15,27	1050,3	16,72
355,9	13,83	752,9	15,88	1150,5	17,08

Таблица 190
ДАВЛЕНИЕ ПАРА (ЛЕТУЧЕСТЬ) MgO

Температура		Давление мм рт. ст.
°С	°К	
1727	2000	0,1
1767	2040	~3,8 · 10 ⁻²
1867	2140	0,58
1927	2200	0,29

Теплоемкость MgO. Лье и Филлипс [158] определили, что C_p/T^3 изменяется приблизительно от 0,1 мдж/моль · град⁴ при 1,5° К до ~0,045 мдж/моль · град⁴ при 4° К.

Истинная теплоемкость MgO, по данным Джиока и Арчибальда [171], в интервале 20—500° К представлена в табл. 191.

Данные Паркса и Келли лежат на 1% ниже при комнатных и до 6% — при более низких температурах (около 90° К). Эта разница, вероятно, зависит не от измерений, а от материала.

Таблица 191
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgO ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [171]

T, °К	C_p кал/моль · град	T, °К	C_p кал/моль · град	T, °К	C_p кал/моль · град
20	0,021	130	3,542	240	7,707
30	0,057	140	4,013	250	7,958
40	0,126	150	4,476	260	8,208
50	0,234	160	4,905	270	8,440
60	0,394	170	5,330	280	8,662
70	0,704	180	5,760	290	8,875
80	1,084	190	6,173	300	9,078
90	1,527	200	6,537	310	(9,20)
100	1,998	210	6,880	320	(9,34)
110	2,482	220	7,182	350	(9,65)
120	3,000	230	7,460	400	(10,00)
				450	(10,34)
				500	(10,62)

Примечание. Интерполяция по сглаженной кривой через экспериментальные точки для двух образцов.

ла; у Джиока и Арчибальда был очень мелкозернистый материал.

Средняя и истинная теплоемкости по различным данным приведены в табл. 192 и 193.

Лашенко [167] для своих данных в интервале 20—1193° С составил уравнение средней теплоемкости окиси магния:

$$\bar{C}_p = 9,235 + 3,600 \cdot 10^{-3} (t - 20) - 1,625 \cdot 10^{-6} (t - 20)^2.$$

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgO

Таблица 192

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г · град	молярная кал/моль · град		
-253,2	20	—	0,021	Авбери	[156]
-248,2	25	—	(0,03)	Келли	[95]
-243,2	30	—	0,057	Авбери	[156]
-243,2	30	—	(0,02)	Митинг	[124]
-236	37,2	0,00064	0,026	Гюнтер	[159]
-234	39,2	0,0009	0,038	»	[159]
-233,2	40	—	0,126	Авбери	[156]
-233,2	40	—	0,06	Митинг	[124]
-230,6	42,6	—	0,095	Гюнтер	[159]
-233,2	50	—	0,10	»	[159]
-223,2	50	—	0,234	Авбери	[156]
-223,2	50	—	0,130	Митинг	[124]
-223,2	50	—	0,22	Келли	[95]
-220	53,2	0,0037	0,151	Гюнтер	[159]
-216,7	56,5	—	0,202	»	[159]
-213,2	60	—	0,397	Авбери	[156]
-213,2	60	—	0,36	Митинг	[124]
-207,4	65,8	0,0096	0,391	Гюнтер	[159]
-203,2	70	—	0,704	Авбери	[156]
-203,2	70	—	0,54	Митинг	[124]
-200	73,2	0,0157	0,633	Гюнтер	[159]
-193,2	80	—	1,084	Авбери	[156]
-193,2	80	—	0,94	Митинг	[124]
-192,0	81,2	—	0,982	Гюнтер	[159]
-189,9	83,3	0,0253	1,019	Гюнтер	[159]
-183,2	90	—	1,527	Авбери	[156]
-183,2	90	—	1,30	Митинг	[124]
-180	93,2	0,037	1,492	Гюнтер	[159]
-179,1	94,1	0,0402	1,621		
-175,3	97,9	0,0442	1,782		
-174,7	98,5	0,045	1,814		
-173,2	100	0,047	1,895		
-173,2	100	—	1,65	Гюнтер	[159]
-173,2	100	—	1,998	Авбери	[156]
-173,2	100	—	1,80	Митинг	[124]
-173,2	100	—	2,04	Келли	[95]
-163,2	110	—	2,482	Авбери	[156]
-163,2	110	—	2,40	Митинг	[124]
-153,2	120	—	3,000	Авбери	[156]
-153,2	120	—	3,08	Митинг	[124]
-150	123,2	0,075	3,02	Гюнтер	[159]
-143,2	130	—	3,542	Авбери	[156]
-143,2	130	—	3,70	Митинг	[124]
-135,1	138,1	0,1006	4,06	Рассел	[160]
-133,2	140	—	4,013	Авбери	[156]
-133,2	140	—	4,20	Митинг	[124]
-123,2	150	—	4,61	Гюнтер	[159]

Продолжение табл. 192

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град		
-123,2	150	—	4,476	Авбери	[156]
-123,2	150	—	4,66	Митинг	[124]
-123,2	150	—	4,48	Келли	[95]
-121,4	151,8	0,1101	4,438	Паркс и Келли	[157]
-113,2	160	—	4,905	Авбери	[156]
-113,2	160	—	5,10	Митинг	[124]
-103,2	170	—	5,330	Авбери	[156]
-103,2	170	—	5,50	Митинг	[124]
-100	173,2	0,129	5,20	—	[162]
-93,2	180	—	5,76	Авбери	[156]
-93,2	180	—	5,90	Митинг	[124]
-84,8	188,4	0,1452	5,844	Паркс и Келли	[157]
-83,2	190	—	6,173	Авбери	[156]
-83,2	190	—	6,30	Митинг	[124]
-79,8	193,4	0,1502	6,045	Паркс и Келли	[157]
-73,2	200	—	6,61	—	[162]
-73,2	200	—	6,537	Авбери	[156]
-73,2	200	—	6,68	Митинг	[124]
-73,2	200	—	6,52	Келли	[95]
-63,2	210	—	6,88	Авбери	[156]
-63,2	210	—	7,02	Митинг	[124]
-53,2	220	—	7,182	Авбери	[156]
-53,2	220	—	7,40	Митинг	[124]
-44,0	229,2	0,177	7,14	—	[162]
-43,2	230	—	7,46	Авбери	[156]
-43,2	230	—	7,72	Митинг	[124]
-39	234,2	0,1433	7,80	Рассел	[160]
-33,2	240	—	7,707	Авбери	[156]
-33,2	240	—	8,00	Митинг	[124]
-23,2	250	—	8,21	—	[162]
-23,2	250	—	7,958	Авбери	[156]
-23,2	250	—	8,22	Митинг	[124]
-13,2	260	—	8,208	Авбери	[156]
-13,2	260	—	8,46	Митинг	[124]
-3,2	270	—	8,44	Авбери	[156]
-3,2	270	—	8,68	Митинг	[124]
0	273,2	—	8,81	—	[162]
0	273,2	0,209	8,43	—	[162]
0	273,2	—	8,39	Келли	[109]
0	273,2	0,209	8,43	Ланге	[81]
2,1	275,3	0,2096	8,463	Паркс и Келли	[157]
4,8	278,0	0,2137	8,624	То же	[157]
6,8	280	—	8,662	Авбери	[156]
6,8	280	—	8,88	Митинг	[124]
15,1	288,3	0,2170	8,745	Паркс и Келли	[157]
16,8	290	—	8,875	Авбери	[156]
16,8	290	—	9,10	Митинг	[124]
17,8	291	0,2184	8,801	Паркс и Келли	[157]

Продолжение табл. 192

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град		
25	298,2	—	9,46	—	[162]
25	298,2	0,2385	9,62	Рассел	[160]
25	298,2	—	9,03	Келли	[95]
25	298,2	—	8,94	Россини	[119]
25	298,2*	—	9,03	»	[119]
27	300	—	9,07	Авбери	[156]
27	300	—	9,26	Митинг	[124]
47	320	—	9,60	»	[124]
50	323,2	0,231	9,31	—	[162]
67	340	—	(9,9)	Митинг	[124]
87	360	—	(10,12)	»	[124]
100	373,2	0,240	9,68	—	[162]
107	380	—	(10,26)	—	[162]
127	400	—	(10,40)	—	[162]
147	420	—	(10,54)	—	[162]
167	440	—	(10,66)	—	[162]
187	460	—	(10,78)	—	[162]
207	473,2	0,260	10,48	—	[162]
200	480	—	10,92	—	[162]
217	491,2	0,223	8,99	Митинг	[124]
328	500	—	11,08	Тэдукоро	[161]
247	520	—	11,20	—	[161]
267	540	—	11,36	—	[161]
287	560	—	11,50	—	[161]
303	576,2	0,238	9,60	Тэдукоро	[161]
307	580	—	11,64	Митинг	[124]
327	600	—	11,80	»	[124]
382	655,2	0,254	10,24	Тэдукоро	[161]
400	673,2	0,277	11,17	—	[162]
480	753,2	0,263	10,60	Тэдукоро	[161]
579	852,2	0,266	10,72	»	[161]
600	873,2	0,291	11,73	—	[162]
687	960,2	0,265	10,68	Тэдукоро	[161]
796	1069,2	0,264	10,64	»	[161]
800	1073,2	0,306	12,38	—	[162]
894	1167,2	0,263	10,60	Тэдукоро	[161]
1000	1273,2	0,322	12,98	—	[162]
1500	1773,2	0,356	14,35	—	[162]
2000	2273,2	0,387	15,64	—	[162]
2500	2773,2	0,418	16,85	—	[162]
2780	3053,2	—	11,6	Варгенберг	[163]

* Сильно прокаленная MgO.

Таблица 193

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgO

Средняя температура		Пределы температур, °С		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°С	°К	от	до	удельная кал/г·град	мольная кал/моль·град		
-134,5	138,7	-190	-79	—	4,06	Рассел	[164]
-39,5	233,7	-79	0	—	7,80		
24,95	298,15	1,4	48,5	—	9,62	Магнус	[165]
60,5	333,7	22	99	0,2340	9,44		
65	338,2	30	100	0,2335	9,41	Вилке	[166]
87,5	360,7	20	155	—	9,67	Лашенко	[167]
141,5	414,7	15	268	0,2520	10,16	Магнус	[165]
154,2	427,4	20	288,5	—	9,97	Лашенко	[167]
162,5	435,7	25	300	—	9,999	Аушбыхович	[168]
165	438,2	30	300	0,2470	9,96	Вилке	[166]
172,5	445,7	25	320	—	10,08	Аушбыхович	[168]
187,5	460,7	25	350	—	10,199		
212,5	485,7	25	400	—	10,36	Лашенко	[167]
213,2	486,4	20	406,5	—	10,37		
237,5	510,7	25	450	—	10,383	Аушбыхович	[168]
262	535,2	25	500	—	10,564		
265	538,2	30	500	0,2590	10,44	Вилке	[166]
279	548,2	20	538	—	10,67	Лашенко	[166]
287	560,2	15	559	0,2670	10,77	Магнус	[165]
300	573,2	20	580	—	10,84	Лашенко	[167]
312,5	585,7	25	600	—	10,765	Аушбыхович	[168]
319,4	592,6	20	618,8	—	10,81	Лашенко	[167]
362,5	635,7	25	700	—	10,967	Аушбыхович	[168]
365	638,2	30	700	0,2690	10,85	Вилке	[166]
376,5	649,7	20	733	—	10,97	Лашенко	[167]
390,5	663,7	16	765	0,2762	11,14	Магнус	[165]
400	673,2	20	779,5	—	11,02	Лашенко	[167]
448	721,2	20	876	—	11,08		
465	738,2	30	900	0,2765	11,15	Вилке	[166]
501	774,2	20	982	—	11,15	Лашенко	[167]
565	838,2	30	1100	0,2825	11,39	Вилке	[166]
606,5	879,7	20	1193	—	11,21	Лашенко	[167]
665	938,2	30	1300	0,2875	11,59	Вилке	[166]
765	1038,2	30	1500	0,2910	11,73		
865	1138,2	30	1700	0,2935	11,83	Вартенберг	[163]
877,5	1150,7	20	1735	0,300	12,1		
915	1188,2	30	1800	0,2945	11,87	Вилке	[166]
1195	1468,2	20	2370	0,347	14,0	Вартенберг	[163]
1400	1673,2	20	2780	0,355	14,3		

По данным Вилке [166] составлено уравнение для истинной теплоемкости Чипманом [169] в интервале $0 \div 1800^\circ$:

$$C_p = 16,68 - 0,40 \cdot 10^{-3}T - 135T^{-1/2}.$$

Уравнение Келли [116] в интервале $298-2100^\circ$ К:

$$C_p = 10,18 + 1,74 \cdot 10^{-3}T - 1,48 \cdot 10^5 T^{-2}, (\pm 3\%)$$

Келли [110] дает следующее уравнение для теплоемкости газообразной окиси магния в интервале $298-3000^\circ$ К:

$$C_p = 8,64 + 0,20 \cdot 10^{-3}T - 0,75 \cdot 10^5 T^{-2}, (\pm 1\%).$$

Теплота плавления MgO. При 3173° К $L_{пл} = 18500$ кал/моль (вычислено из кривых затвердевания расплавов в двойных системах MgO — ZrO₂ [119]).

Теплота испарения MgO. Вычисленная из величин энтропии жидкого и газообразного MgO теплота испарения $L_{исп} = 98200$ кал/моль [170].

Теплота сублимации MgO. При 25° $L_{субл} = 130000 \pm \pm 4000$ кал/моль [118].

Энтальпия MgO. Величины $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dt$, основанные на опытной кривой теплоемкости твердого MgO, были вычислены в работе Митинг [124], ее данные представлены в табл. 194. Более поздние данные для температур выше комнатной, по Келли [116, 109, 67], для твердой MgO и [110] для газообразной MgO представлены в табл. 195 и 196 соответственно.

По опытным данным составлены [109] уравнения для энтальпии MgO от 273 до 2073° К:

$$H_T - H_{273} = -4174,95 + 10,86T + 0,598 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,087 \cdot 10^5 T^{-1}, (\pm 0,5\%),$$

и от 298 до 2100° К [116]:

$$H_T - H_{298} = -3609 + 10,18T + 0,87 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,48 \cdot 10^5 T^{-1}, (\pm 0,8\%).$$

Для газообразной MgO, представленной как идеальный газ от 298 до 3000° К [110]:

$$H_T - H_{298,2} = 8,64T + 0,10 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,75 \cdot 10^5 T^{-1} - 2837, (\pm 1\%).$$

Таблица 194

ЭНТАЛЬПИЯ $\frac{1}{2}$ MgO, ПО МИТИНГ [124]

Температура		$H_T - H_0^0$ кал/моль	Температура		$H_T - H_0^0$ кал/моль
°C	°K		°C	°K	
-263,2	10	(0,000)	-33,2	240	393
-253,2	20	(0,006)	-23,2	250	434
-243,2	30	(0,025)	-13,2	260	475
-233,2	40	0,18	-3,2	270	518
-223,2	50	0,64	6,8	280	562
-213,2	60	1,57	16,8	290	607
-203,2	70	3,51	26,8	300	653
-193,2	80	7,31	46,8	320	747
-183,2	90	12,8	66,8	(340)	(845)
-173,2	100	20,7	86,8	(360)	(946)
-163,2	110	31,2	106,8	(380)	(1047)
-153,2	120	44,8	126,8	(400)	(1151)
-143,2	130	61,8	146,8	(420)	(1256)
-133,2	140	81,8	166,8	(440)	(1361)
-123,2	150	103	186,8	(460)	(1468)
-113,2	160	128	206,8	(480)	(1577)
-103,2	170	154	226,8	(500)	(1687)
-93,2	180	183	246,8	(520)	(1798)
-83,2	190	213	266,8	(540)	(1911)
-73,2	200	246	286,8	(560)	(2026)
-63,2	210	280	306,8	(580)	(2141)
-53,2	220	316	326,8	(600)	(2258)
-43,2	230	354			

Примечание. Соответствующие значения C_p , служащие точками кривой, по которой вычислены данные величины, представлены в табл. 192.

Таблица 195

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ Φ' и Φ'' ДЛЯ MgO, ПО КЕЛЛИ [116, 109, 67]
 $H_{298,2} - H_0^0 = 1300 \pm 30$ кал/г-атом, $S_{298}^0 = 6,55 \pm 0,15$ кал/моль · град

Температура		$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль · град	Φ'	Φ''
°C	°K				
100	373,2	705			
126,8	400	965	2,78	6,92	3,67
200	473,2	1085			
226,8	500	1975	5,03	7,63	5,03
300	573,2	2735			
326,8	600	3020	6,94	8,45	6,30
400	673,2	3815			
426,8	700	4100	8,60	9,29	7,33
526,8	800	5225	10,10	10,12	8,50

Продолжение табл. 195

Температура		$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль · град	Φ'	Φ''
°C	°K				
600	873,2	6115			
626,8	900	6390	11,47	10,92	9,48
726,8	1000	7580	12,73	11,70	10,40
800	1073,2	8515			
826,8	1100	8800	13,89	12,44	11,26
926,8	1200	10050	14,98	13,16	12,08
1000	1273,2	10985			
1026,8	1300	11310	15,98	13,83	12,83
1126,8	1400	12570	16,92	14,52	13,59
1200	1473,2	13485			
1226,8	1500	13830	17,79	15,12	14,25
1326,8	1600	15090	18,60	15,73	14,92
1426,8	1700	16350	19,36	16,28	15,52
1500	1773,2	17295			
1526,8	1800	17610	20,08	16,84	16,12
1600	1873,2	18565			
1626,8	1900	18870	20,76	17,37	16,69
1726,8	2000	20130	21,41	17,90	17,25
1826,8	2100	21390	22,02	18,38	17,76

Таблица 196

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ Φ' и Φ'' ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО MgO,
 ПО КЕЛЛИ [110]

$$H_{298,15} - H_0^0 = 2129 \text{ кал/моль [202] (основа, идеальный газ),}$$

$$S_{298,2}^0 = 50,7 \pm 0,3 \text{ кал/моль · град}$$

Температура		$H_T - H_{298,2}^0$	S_T^0	Φ'	Φ''
°C	°K				
126,8	400	820	53,06	45,69	51,01
226,8	500	1655	54,93	47,36	51,62
326,6	600	2505	56,48	48,76	52,31
426,8	700	3365	57,80	49,96	53,00
526,8	800	4235	58,96	51,01	53,67
626,8	900	5110	59,99	51,94	54,31
726,8	1000	5990	60,92	52,80	54,93
926,8	1200	7755	62,53	54,64	56,41
1126,8	1400	9525	63,89	55,57	57,09
1326,8	1600	11300	65,08	56,68	58,01
1526,8	1800	13080	66,13	57,68	58,86
1726,8	2000	14860	67,06	58,56	59,63
2026,8	2300	17530	68,31	59,75	60,68
2326,8	2600	20210	69,40	60,80	61,62
2726,8	3000	23780	70,68	62,02	62,73

Энтропия MgO. По данным Гюнтера [159] в интервале 39—84° К и Паркса и Келли [157], проводивших исследования с очень чистым образцом кристаллического MgO между 94 и 291° К, графическим интегрированием найдено

$$S_{298,2}^0 = 6,4 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

экстраполяция ниже 39,8° К вносит лишь 0,02 кал/моль · град.

Джиок и Арчибальд [171], исследуя теплоемкость препарата MgO, полученного разложением Mg(OH)₂ при 573° К в интервале 20—300° К, нашли $S_{298,2}^0 = 6,66 \pm 0,02 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$. Экстраполяция ниже 20,3° К вносит 0,007 кал/град · моль, поэтому приведенные цифры не следует сравнивать.

Величины S_{298}^0 , рекомендуемые в различных справочниках (в кал/моль · град): Келли [95] 6,55 ± 0,15, Брицке [123] 6,55 ± 0,15, Россини [119] 6,4 и 6,66 (для аморфной MgO).

Для энтропии газообразной окиси магния Брицке [123] и Келли [95] рекомендуют величину $S_{298,1}^0 = 50,7 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, вычисленную из спектроскопических данных.

Энтропия плавления MgO. Вследствие расхождения в температурах плавления, имеющих в современной литературе, приводим две величины для энтропии плавления MgO:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{18500}{2915} = 6,35 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

рекомендованную Келли [67], и

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{18500}{3173} = 5,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

рекомендованную Россини [119].

Энтропия испарения MgO. Принимая для теплоты испарения при 2770° С величину 98200 кал/моль, имеем $\Delta S_{\text{исп}} = 32,30 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Используя уравнение Келли для C_p , получаем следующую зависимость энтропии MgO от температуры: для MgO (тв).

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = -45,93 + 20,665 \lg T + 1,74 \cdot 10^{-3} T + 0,74 \cdot 10^5 T^{-2};$$

для MgO (г)

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = 7,335 + 17,336 \lg T + 0,2 \cdot 10^{-3} T + 0,37 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Значения энтропии при разных температурах для твердого и газообразного окисла магния, рекомендованные Келли, представлены в табл. 195 и 196.

Комбинируя H_T и S_T^0 , приведенные выше, получаем функции:

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

$$\Phi'' = -\frac{Z_T - H_{298}}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^0,$$

вычисленные значения которых приведены в тех же таблицах.

Теплота образования MgO. В табл. 197 приведены результаты определения теплоты образования MgO различными методами.

Таблица 197

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ MgO

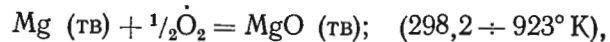
$Q_p = \Delta H_{298}^0$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник	
-145860	Из данных по теплоте горения	1877	Томсен	[172]	
-148800		1886	Бертело	[172]	
-147000		1892	Роджерс	[174]	
-143500		1904	Мутмен, Вейс	[175]	
-143900		1909	Вартенберг	[176]	
-144300		1909	»	[176]	
-146100		1924	Муз и Парр	[177]	
-146100		1937	Фрик и др.	[178]	
-143840 ± 50		Косвенный расчет по закону Гесса	1943	Шомат, Хауфман	[179]
		Растворение в калориметре в 1-н. HCl			
-135000	Рентгенографически	1950	Гупт	[180]	
-143700 ± 120	Сжигание в O ₂	1951	Холли, Хьюбер	[181]	
-143920 ± 260	» » »	1960	Воробьев, Скуратов	[204]	
-142840 ± 100	Вычислено из термодинамических и молекулярных данных	1962	—	[202]	

Величины, рекомендуемые в различных справочных изданиях для ΔH_{298}^0 (в кал/моль): Россини [119] — 143840, Келли [54] — 144090, Брицке [123] — 146100, Кубашевский [127] — 143700 ± 200, Коуфлин [182] — 143800 ± 90, Глушко [202] — 142840 ± 100.

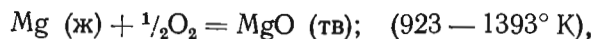
Таблица 198

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ MgO, кал/моль

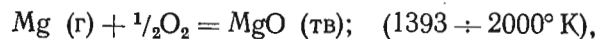
t, °C	Q _{p,1}	Q _{p,2}	Q _{p,3}
25	-143712	-145351	-179517
100	-143736	-145507	-179493
200	-143743	-145647	-179389
400	-143728	-145871	-179051
600	-143701	-145832	-178602
800	-143676	-145775	-178061



$$Q_{p,1} = -144090 + 0,4603T - 0,13 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,75 \cdot 10^5T^{-1};$$



$$Q_{p,2} = -145810 - 0,80T + 0,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,92 \cdot 10^5T^{-1};$$



$$Q_{p,3} = -180700 + 1,625T + 0,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,92 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Вычисленные по этим уравнениям теплоты образования приведены в табл. 198.

Из новейших уравнений Келли для C_p магния и окиси магния, принимая значения ΔH_{298}^0 по [202] (см. табл. 197), для первой реакции получаем

$$Q_{p,1} = \Delta H_T^0 = -144293 + 1,08T - 0,72 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,58 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Энергия диссоциации MgO. По данным Дрюммонда и Берроу [155], энергия диссоциации газообразной окиси магния $D_0 = 120000$ кал/моль; Глушко [202] рекомендует $D_0 = 100 \pm \pm 3$ ккал/моль.

Энтропия образования MgO. Из рекомендуемых стандартных энтропий для реакции $\text{Mg (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO (тв)}$. $\Delta S_{298}^0 = -25,775$ кал/моль·град. Из уравнений для Q_p (см. стр. 170) и ΔZ^0 (см. ниже) получаем:

$$\Delta S_T^0 = -28,7 + 1,06 \lg T - 0,26 \cdot 10^{-3}T + 0,5 \cdot 10^5T^{-2},$$

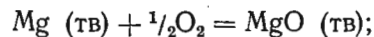
$$\Delta S_{298}^0 = -25,595.$$

Изобарный потенциал образования MgO. Величины изобарного потенциала образования MgO приведены в табл. 199.

Таблица 199

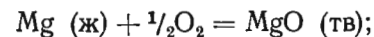
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ 25° С
 $\text{Mg (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}$

Уравнения, приводимые в справочнике Коуфлина [182]:



$$\Delta Z_T^0 = -144090 - 1,06T \lg T +$$

$$+ 0,13 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,25 \cdot 10^5T^{-1} + 29,16T, \quad (298 - 923^\circ \text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -145810 + 1,84T \lg T -$$

$$- 0,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 23,07T + 0,64 \cdot 10^5T^{-1}, \quad (923 - 1393^\circ \text{K});$$



$$- 0,64 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,64 \cdot 10^5T^{-1} + 65,69T, \quad (1393 - 2000^\circ \text{K}).$$

Соответствующие им линейные уравнения изобарного потенциала образования MgO с точностью ±600 кал/моль будут:

$$\Delta Z_T^0 = -143000 + 25,91T, \quad (298,2 - 923^\circ \text{K});$$

$$\Delta Z_T^0 = -145830 + 28,10T, \quad (923 - 1393^\circ \text{K});$$

$$\Delta Z_T^0 = -176060 + 49,81T, \quad (1393 - 2000^\circ \text{K}).$$

Используя последние уравнения Келли [116] для теплоемкости Mg(тв) и MgO(тв) и значение ΔZ_{298}^0 , принятое Кубашев-

ΔZ_{298}^0 кал/моль	Автор	Год	Литературный источник
-144512	Томпсон	1942	[183]
-136370	Келли	1935	[54]
-136130	Россини	1952	[119]
-136310			
-136418	Кубашевский	1959	[127]
-136080 ± 150	Коуфлин	1954	[182]

ским [127], получаем уравнение для первой реакции:

$$\Delta Z_T = -144293 - 2,48T \lg T + 0,72 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,29 \cdot 10^5 T^{-1} + 31,06T.$$

§ 15. СЕРНИСТЫЙ МАГНИЙ MgS ($M = 56,376$)

Кристаллическая структура MgS. Сернистый магний имеет кубическую гранецентрированную ионную решетку типа NaCl, (B1), пространственная группа O_h^5 [81, 219], число

атомов в элементарной ячейке — 4.

В табл. 200 приведены значения параметра a_0 , полученные разными авторами.

Ионное расстояние найдено в пределах $2,54 \div 2,595$ Å [221—224].

Плотность MgS. Плотность сернистого магния, полученная рядом авторов, представлена в табл. 201.

Температура плавления MgS. По данным [227], MgS плавится выше 2000°C .

Таблица 200

ПАРАМЕТР a РЕШЕТКИ MgS

a_0 , Å	Метод	Год	Литературный источник
$5,078 \pm 0,012$	—	1923	[219]
5,14	—	1927	[220]
$5,190 \pm 0,002$	—	1927	[221]
$5,1929 \pm 0,0036X$	Метод порошка	1956	[194]
5,190	Рекомендуется	—	[81]

ПЛОТНОСТЬ MgS

d , г/см ³	Состояние	Метод	Год	Автор	Литературный источник
2,2	Аморфный	—	1899	Мурле	[1]
2,859	Кристаллический	Рентгенографический	1923	Холгерсон	[219]
2,66	То же	То же	1927	Брох	[225]
2,843	» »	» »	1927	Хазе	[226]
$2,79-2,85$	—	—	1944	Ланге	[81]

Теплоемкость MgS. Для теплоемкости сульфида магния Келли [116] рекомендует следующее уравнение:

$$C_p = 8,82 + 0,08 \cdot 10^{-3} T - 0,61 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (0,1\%; 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Энтальпия MgS. Для энтальпии газообразного MgS Келли [116] предложил уравнение

$$H_T - H_{298,2} = 8,82T + 0,04 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,61 \cdot 10^5 T^{-1} - 2838, \quad (\pm 0,1\%; 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Зависимость энтальпии от температуры для газообразного MgS показана в табл. 202.

Таблица 202

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ MgS(г) ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПО КЕЛЛИ [116]

T , °K	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}^0$ кал/моль·град	T , °K	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}^0$ кал/моль·град
400	850	2,45	1000	6085	10,42
500	1705	4,36	1200	7860	12,04
600	2570	5,94	1400	9635	13,41
700	3440	7,28	1600	11415	14,59
800	4320	8,48	1800	13200	15,64
900	5200	9,49	2000	14985	16,58

Энтропия MgS. Киреев [228] методом сравнения рассчитал $S_{298}^0 = 10,6 \pm 0,6$ кал/град·моль и $\Delta S_{исп}^0 = -4,8$ кал/град·моль. Кубашевский и Эванс [118] рекомендуют $S_{298}^0 = 10,2 \pm 2,0$ кал/град·моль. Изменение энтропии с температурой для газообразного MgS показано в табл. 202.

Теплота образования MgS. В табл. 203 приведены теплоты образования, полученные различными исследователями.

Таблица 203

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ MgS, кал/моль

$-\Delta H_{298}^0$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
73600	Mg+S(тв)=MgS	1880	Сабатье	[229]
79600	Mg+S(тв)=MgS	1881	Сабатье	[230]
82200	Mg+S(г)=MgS			
84390 ± 270	Калориметрическим сжиганием	1939	Капустинский и Коршунов	[185]
83900 ± 500	Растворением в 10%-ной HCl	1943	Вартенберг	[188]
82000	Из термодимических данных	1950	Гупт	[180]
82200	То же	1946	Киреев	[228]

В справочниках рекомендуются следующие данные: Ланге [81] —82230; Россини [119] —83000; Брицке [123] —84400; Кубашевский [118] —83000 ± 2000; по данным [21],

$$\Delta H_{271}^0 = -82200, \quad \Delta H_{298}^0 = -83000.$$

Капустинский [186] для теплоты реакции



получил

$$\Delta H_T^0 = -84524 + 1,31T - 2,88 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Вычисленные по этому уравнению теплоты образования следующие:

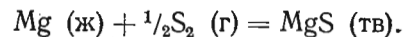
$t, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	500	800	1000
$-\Delta H_T^0$ кал/моль	84390	84436	84545	84719	85227	86444	87524

Карлюк и Пиджон [197] на основании собственных определений стандартного изобарного потенциала определили для реакции



$$\Delta H^0 = -100100 \text{ кал/моль (1180—1483}^\circ\text{К)}.$$

Изобарный потенциал образования MgS. Киреев [228] из термохимических данных рассчитал $\Delta Z_{293}^0 = -80800$ кал/моль, Карлюк и Пиджон [197] непосредственно определили стандартный изобарный потенциал образования MgS (тв) по реакции



Их данные представлены в виде уравнения

$$\Delta Z_T^0 = -100100 - 1,10T \lg T + 27,53T \quad (\pm 2500; 1180—1483^\circ\text{К})$$

и в табл. 204.

Ричардсон и Джеффес [246], используя среднее значение теплоты образования MgS, из определений Капустинского и Коршунова и Вартенберга (см. стр. 173), а также предположив, что

ΔS_{298}^0 для MgS имеет ту же величину, что и для CaS, предложили для реакции $2\text{Mg} + \text{S}_2 = 2\text{MgS}$ с точностью ±10 ккал/моль следующие уравнения:

$$\Delta Z_{298-923^\circ\text{К}}^0 = -199000 + 45,6T;$$

$$\Delta Z_{923-1380^\circ\text{К}}^0 = -203600 + 50,3T;$$

$$\Delta Z_{1380-2000^\circ\text{К}}^0 = -268700 + 97,5T.$$

Капустинским и Коршуновым [186] для реакции $\text{Mg (тв)} + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{MgS (тв)}$ предложено следующее уравнение изобарного потенциала:

$$\Delta Z_T^0 = -84524 - 3,02T \lg T + 2,88 \cdot 10^{-3}T^2 + 12,18T.$$

Вычисленные по этому уравнению значения изобарного потенциала образования MgS (тв) представлены в табл. 205.

Таблица 205
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ MgS (ВЫЧИСЛЕНО),
кал/моль

Температура $^\circ\text{C}$	$-\Delta Z_T^0$	Температура $^\circ\text{C}$	$-\Delta Z_T^0$
25	82865	600	79450
100	72478	700	78126
200	81940	800	77956
300	81312	900	77144
400	80771	1000	76285
500	80130	1200	75379

Энтропия образования MgS. Используя энтропию магния $S_{298}^0 = 7,81$ кал/моль·град, серы ромбической $S_{298}^0 = 7,64$ кал/моль·град (т. I, стр. 122) и сульфида магния $S_{298}^0 = 10,6$ кал/моль·град находим для реакции $\text{Mg (тв)} + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{MgS (тв)}$

$$\Delta S_{298}^0 = -4,85 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

§ 16. СЕРНОКИСЛЫЙ МАГНИЙ MgSO_4 ($M = 120,374$)

Кристаллическая структура MgSO_4 [196]. Группа симметрии D_{2h}^{17} —стт (орторомбическая). Тип CoSO_4 ; в элементарной ячейке 4 молекулы. Постоянные решетки: $a = 4,82 \text{ \AA}$, $b = 6,72 \text{ \AA}$, $c = 8,35 \text{ \AA}$ [231]; $a = 5,182 \text{ \AA}$, $b = 7,893 \text{ \AA}$, $c = 6,506 \text{ \AA}$ [196].

Плотность $MgSO_4$. Хаммель [231] рентгенографически определил плотность $2,92 \text{ г/см}^3$. Плотность кристаллического $MgSO_4$ равна $2,66 \text{ г/см}^3$ [21].

Температура плавления $MgSO_4$. Температуры плавления, полученные различными авторами, приведены в табл. 206.

Таблица 206

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ $MgSO_4$

Температура °С	Метод	Год	Автор	Литературный источник
1170	Точка затвердения	1897	Ле Шателье	[232]
1124	Рассчитана	1902	Нэккен	[233]
1120	»	1913	Гинзберг	[213]
1185	Точка затвердания	1912	Дженке	[259]
1155	Из кривых нагревания и охлаждения	1925	Маршал	[243]
1168 (разложение)	Дифференциальный термический анализ	1958	Острофф, Сандерсон, Айвори	[198]
Справочные данные				
1185	—	1944	Ланге	[81]
1124 (разложение)	—	1953	—	[21]
1130	—	1958	Куйбышевский	[118]
1127	—	1952	Россини	[119]
		1936	Келли	[67]

Теплоемкость $MgSO_4$. Имеются только старые данные по средним удельным теплоемкостям: $c_p = 0,2216 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ между 24 и 90°C [234] и $c_p = 0,255 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ между 24 и 100°C [235]. Для истинной удельной теплоемкости Ланге [81] рекомендует $c_p = 0,222 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Значения истинной мольной теплоемкости [95] при температурах ниже комнатной представлены ниже:

$T, ^\circ \text{K}$	10	25	50	100	150	200	298
c_p	(0,03)	(0,48)	2,64	8,71	13,64	17,54	23,06

Келли [109] также рекомендует в интервале $296\text{—}372^\circ \text{K}$ значение средней теплоемкости $C_p = 26,7$ (по данным [217]).

Значения стандартной теплоемкости кристаллического $MgSO_4$, рекомендованные в справочниках: Россини [119] $23,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, Келли [116] $23,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ (при $298,2^\circ \text{K}$).

Келли [210] рассчитал следующее уравнение для теплоемкости $MgSO_4$:

$$C_p = 21,9 + 14,35 \cdot 10^{-3} T,$$

справедливое для температур выше комнатной.

Значения теплоемкости, рассчитанной по этому уравнению, приведены ниже:

$t, ^\circ \text{C}$	25	100	300	500	700
$C_p, \text{ кал/г} \cdot \text{град}$	22,26	23,33	26,2	29,1	31,9

Теплота плавления $MgSO_4$ Россини [119], Келли [67], Бричке [123] и др. справочники рекомендует $L_{пл} = 3500 \text{ кал/моль}$.

Энтропия $MgSO_4$. Оценка энтропии $MgSO_4$ из величин ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 [206] $S_{298}^0 = 20 \pm 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. В сводках рекомендуются величины $S_{298}^0 = 21,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [119]; $S_{298}^0 = 21,9 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [95].

Энтропия плавления $MgSO_4$. Келли [67] и Россини [119] рекомендуют значение $\Delta S_{пл} = 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота образования $MgSO_4$. Значения теплоты образования, по данным различных авторов, приведены в табл. 207.

Таблица 207

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $MgSO_4$

$-\Delta H_{298}^0, \text{ кал/моль}$	Реакция	Год	Автор	Источник
302310	$Mg + S + 2O_2 = MgSO_4$ (при 18°C)	1875	Томсен	[236]
		1883	»	[237]
300900		1934	Кониши	[240]
232310	$Mg + O_2 + SO_2 = MgSO_4$	1897	Бертело	[241]
231230		То же	Томсен	[238]
301014	Из элементов	1906	»	[239]
210400		1843	Грехем	[242]
209500	Из напряжений разложения	1934	Кониши	[240]
221500				
66070	$MgO + SO_3 = MgSO_4$	1897	Бертело	[241]
87200	$MgO + SO_2 + 1/2 O_2 = MgSO_4$	1925	Маршал	[243]

В сводках рекомендуются следующие величины для теплоты образования $MgSO_4$ (кал/моль): $\Delta H_{298}^0 = -304950$ [81], $\Delta H_{291}^0 = -301080$ [21], $\Delta H_{298}^0 = -305500$ [119], $\Delta H_{298}^0 = -313060$ [210], $\Delta H_{298}^0 = -313100$ [123], $\Delta H_{298}^0 = -305500 \pm 500$ [118].

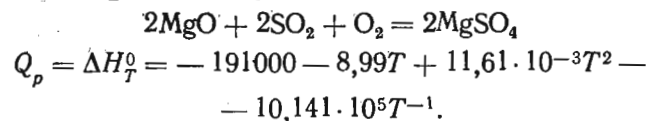
Авторы настоящего справочника рекомендуют 305000 кал/моль. Впрочем величина ΔH_{298}^0 для $MgSO_4$ не может считаться установленной точнее, чем до ± 5000 кал/моль.

Келли [210] для теплоты образования $MgSO_4$ по уравнению $Mg + S_{ромб} + 2O_2 = MgSO_4$

на основании оценочного уравнения для теплоемкости $MgSO_4$ (см. стр. 177) дает уравнение

$$Q_p = \Delta H_T^0 = -310530 - 4,42T + 3,13 \cdot 10^{-3}T^2 - 4,432 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

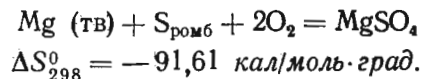
Значение теплоты образования $MgSO_4$, вычисленной по этому уравнению; составляет $\Delta H_{298}^0 = -313060$ кал/моль; для теплоты образования $MgSO_4$ по реакции



С учетом нового уравнения для теплоемкости Mg (тв) (см. стр. 145) и $\Delta H_{298}^0 = -305500$, уравнение теплоты образования $MgSO_4$ из элементов принимает вид

$$Q_p = \Delta H_T^0 = -303497 - 3,21T + 2,27 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,72 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтродия образования $MgSO_4$. Принимая значения энтропии для Mg (тв) 7,81 для O_2 49,03 и для S 40,086 и для $MgSO_4$ 21,9, получаем для энтропии образования $MgSO_4$ по реакции



Изобарный потенциал образования $MgSO_4$. Келли [210] составил уравнение зависимости изобарного потенциала образования от температуры, основанное на оценочном уравнении для теплоемкости $MgSO_4$ (см. стр. 177)

$$\Delta Z_T^0 = -310530 + 10,18T \lg T - 3,13 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,216 \cdot 10^5 T^{-1} + 63,27T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -285180 \text{ кал/моль}.$$

Используя для теплоемкости Mg (тв) новое уравнение Келли (см. стр. 145), для теплоемкости $MgSO_4$ то же уравнение, для $\Delta Z_{298}^0 = -280500$ кал/моль и $\Delta H_{298}^0 = -305500$ кал/моль,

рекомендованные Россини [119], получаем:

$$\Delta Z_T^0 = -303497 + 7,47T \lg T - 2,27 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,86 \cdot 10^5 T^{-1} + 61,08T; \quad (1)$$

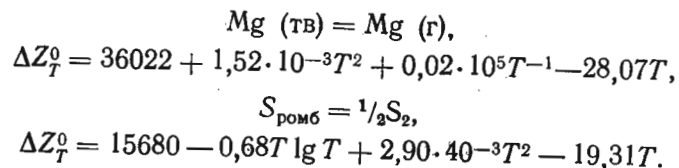
если же принять свободной член тот же, что и в уравнении Келли, то будем иметь

$$\Delta Z_T^0 = -303497 + 7,47T \lg T - 2,27 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,86 \cdot 10^5 T^{-1} + 63,27T$$

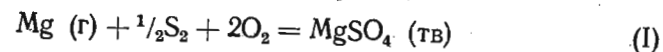
и

$$\Delta Z_{298}^0 = -279843 \text{ кал/моль}.$$

Чтобы составить уравнение для образования $MgSO_4$ из газообразных элементов, используем уравнение:



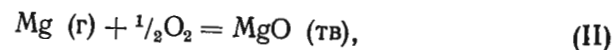
В сочетании с уравнением (1) для реакции



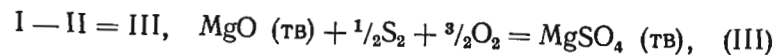
получаем

$$\Delta Z_T^0 = -355199 + 8,15T \lg T - 6,69 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1} + 108,46T. \quad (2)$$

Термическая диссоциация $MgSO_4$. Для вычисления состава газовой смеси, равновесной с $MgSO_4$ (тв) при его диссоциации, сопоставим уравнение (2) с уравнениями изобарного потенциала реакций образования MgO (тв), SO_2 и SO_3 (г) из газообразных элементов:



$$\Delta Z_{II}^0 = -180700 - 3,75T \lg T - 0,64 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,64 \cdot 10^5 T^{-1} + 65,69T;$$



$$\Delta Z_{III}^0 = -174499 + 11,90T \lg T - 6,05 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,52 \cdot 10^5 T^{-1} + 42,77T;$$



$$\Delta Z_{IV}^0 = -86315 + 1,715T \lg T - 0,356 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,15T;$$



$$\Delta Z_V^0 = -88184 + 10,185T \lg T - 5,694 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,604 \cdot 10^5 T^{-1} + 30,62T; \quad (3)$$



$$\Delta Z_{VI}^0 = -21600 + 2,305T \lg T + 13,44T;$$



$$\Delta Z_{VII}^0 = -66584 + 7,88T \lg T - 5,694 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,604 \cdot 10^5 T^{-1} + 17,18T.$$

В табл. 208 сопоставлены значения ΔZ^0 для реакций (I), (II), (III), (V) и (VII) и отрицательные логарифмы константы равновесия этих реакций.

Келли [210] для реакции (V) предложил уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -95500 + 10,35T \lg T - 5,80 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 2,535 \cdot 10^5 T^{-1} + 40,85T,$$

удовлетворительно согласующееся с уравнением (3).

Состав газовой смеси, равновесной с твердым MgO и MgSO₄, сложен; смесь состоит из SO₃, SO₂, Mg, S₂. Однако в присутствии SO₃ и O₂ количество магния и серы в парах очень мало. Поэтому расчет состава газовой фазы над MgSO₄ + MgO можно провести, подсчитав для реакций (VII) и (V) равновесные давления SO₃, SO₂ и O₂. Для последних с достаточной точностью имеем $p_{SO_2} = 2p_{O_2}$. Используя величины констант реакций (III) и (II), нетрудно найти парциальные давления Mg и S₂. Результаты таких подсчетов даны в табл. 209.

Начало термической диссоциации отмечено разными авторами [244, 245] при температуре 900—950° С.

Таблица 208

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ MgSO₄, кал/моль

Температура		ΔZ_I^0	ΔZ_{II}^0	ΔZ_{III}^0	ΔZ_V^0	ΔZ_{VII}^0	$-\lg K_I$	$-\lg K_{II}$	$-\lg K_{III}$	$-\lg K_V$	$-\lg K_{VII}$
°С	°К										
950	1223	-201944	-115421	-86526	-21018	-24556	-36,16	-20,637	-15,47	-3,758	-4,390
1000	1273	-195899	-112881	-83035	-18392	-23009	-33,64	-19,38	-14,26	-3,158	-3,951
1050	1323	-189907	-110346	-79562	-15785	-21483	-31,37	-18,23	-13,14	-2,608	-5,549
1100	1373	-183930	-107819	-76112	-13202	-19983	-29,28	-17,165	-12,12	-2,102	-3,181
1150	1423	-177998	-105296	-72783	-10635	-18500	-27,34	-16,17	-11,18	-1,634	-2,842
1200	1473	-172049	-102781	-69272	-8089	-17041	-25,53	-15,25	-10,28	-1,200	-2,528

Таблица 209

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ С MgSO₄ + MgO ГАЗОВОЙ СМЕСИ, ат

Температура		p_{SO_2}	p_{O_2}	p_{SO_3}	p_{Mg}	p_{S_2}	$p_p = P$
°С	°К						
950	1223	4,07 · 10 ⁻⁵	1,97 · 10 ⁻³	3,94 · 10 ⁻³	5,2 · 10 ⁻²⁰	1,51 · 10 ⁻²³	5,95 · 10 ⁻³
1000	1273	1,119 · 10 ⁻⁴	4,94 · 10 ⁻³	9,88 · 10 ⁻³	5,93 · 10 ⁻¹⁹	2,5 · 10 ⁻²²	1,50 · 10 ⁻²
1100	1373	6,592 · 10 ⁻⁴	2,50 · 10 ⁻²	5,0 · 10 ⁻²	4,32 · 10 ⁻¹⁷	3,68 · 10 ⁻²⁰	7,57 · 10 ⁻²
1200	1473	3,965 · 10 ⁻³	0,100	0,200	1,78 · 10 ⁻¹⁵	2,75 · 10 ⁻¹⁸	0,303

Таблица 210
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ
MgSO₄ [244]

Температура		Время, ч	Содержание, % (вс.)		
°С	°К		MgSO ₄	SO ₂	SO ₃
900	1173	2	97,1	2,5	0,4
1000	1273	1	95,3	3,8	0,7
1100	1373	2	6,3	71,1	22,6

Бхат и Уотсон [244] изучали начало диссоциации сернокислого магния при нагревании, их результаты представлены в табл. 210.

Боденштейн и Поль [245] рассчитали парциальные давления равновесной с MgSO₄ + MgO газовой смеси и общее давление P; их данные представлены в табл. 211.

Таблица 211
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ С MgSO₄ + MgO
ГАЗОВОЙ СМЕСИ [245], атм

Температура		p _{SO₂}	p _{SO₃}	p _{O₂}	P
°С	°К				
950	1223	5,0 · 10 ⁻⁴	2,08 · 10 ⁻²	1,04 · 10 ⁻²	3,16 · 10 ⁻²
1000	1273	1,31 · 10 ⁻³	5,16 · 10 ⁻²	2,18 · 10 ⁻²	7,9 · 10 ⁻²
1050	1323	3,82 · 10 ⁻³	1,25 · 10 ⁻¹	6,27 · 10 ⁻²	0,192
1100	1373	0,01	2,96 · 10 ⁻¹	1,48 · 10 ⁻¹	0,455
1150	1423	0,0246	0,65	3,25 · 10 ⁻¹	1,0
1190	1463	0,092	1,80	0,9	2,8

§ 17. ГАЛОГЕНИДЫ МАГНИЯ

Хлористый магний MgCl₂ (M = 95,218)

Кристаллическая структура MgCl₂. Хлористый магний имеет ромбоэдрическую решетку (слоистую) типа CdCl₂ [247, 248, 202]; пространственная группа D_{3d}⁵ [247, 249]; a₀ = 6,22 Å; α = 33°36'. В элементарной ячейке одна молекула [250, 81].

Плотность MgCl₂. Плотность кристаллического MgCl₂ по различным данным составляет: d = 2,177 г/см³ [251]; d₂₅ = 2,32 г/см³ [253]; d₂₅ = 2,325 г/см³ [254] [81]; рентгенографические определения показали d = 2,47 [250] и 2,41 [252]. Плотность жидкого MgCl₂, измеренная при различных температурах методом плавучести кварцевого сосуда [255], составляет:

t, °С	722	723	742	817	823	830	845	897	914
d, г/см ³	1,686	1,685	1,668	1,650	1,654	1,656	1,651	1,639	1,631

и определяется уравнением

$$d_t = 1,660 - 0,00027 (t - 800),$$

которое хорошо согласуется со значениями плотности между 725 и 950° С, полученными тем же методом Абрамовым [256].

Данные Клемма [257] для жидкого MgCl₂:

t, °С	735	749	771	791	864
d, г/см ³	1,675	1,672	1,665	1,660	1,635

хорошо согласуются с уравнением

$$d_t = 1,682 - 0,00029 (t - 712),$$

действительным выше точки плавления 712° С.

Коэффициент термического расширения для кристаллического MgCl₂ в интервале 10—190° С равен 74 · 10⁻⁶ [258].

Температура плавления MgCl₂. Температура плавления по данным различных авторов и рекомендуемая в сводках приводится в табл. 212.

Таблица 212

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ MgCl₂

Температура		Год	Автор	Литературный источник
°С	°К			
708	981,2	1878	Карнелли	[260]
711	984,2	1911	Менге	[261]
712	985,2*	1912	Сандонини	[262]
718	991,2	1914	Корренг	[263]
711	984,2*	1920	Шолих	[264]
712—713		1924	Бильтц	[265]
720	993,2	1935	Абрамов	[266]
716	989,2	1936	Аушбхович	[168]
714	987	1943	Келли и Мур	[203]
Рекомендуемые в сводках				
712	985,2	1944	Ланге	[81]
708	981,2	1953	—	[21]
714	987	1852	Россини	[119]
712	985	1936	Келли	[67]
718	991	1949	Брицке	[123]
714	987	1958	Кубашевский	[118]

* Точка затвердевания.

Данные по температуре плавления MgCl₂, приведенные в табл. 212, колеблются в довольно узких пределах.

Температура кипения MgCl₂. Экстраполяцией результатов измерений давления пара получены значения: 1411,9° С

[167] и 1418°С [54, 119]; 1412°С [21], которые весьма близки между собой.

Давление насыщенного пара $MgCl_2$. Давление насыщенного пара $MgCl_2$ при различных температурах, определенное Майером [267], представлено в табл. 213.

Таблица 213

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА $MgCl_2$,
ПО МАЙЕРУ [267]

Температура		P, мм рт. ст.
°С	°К	
782,9	1056,1	1,0
838,7	1111,9	3,5
899,8	1173,0	8,7
952,3	1225,5	15,7
1000,7	1273,9	24,9
1040,7	1313,9	39,8
1065,7	1338,9	50,2
1084,8	1358,0	61,7
1103,5	1376,7	74,2
1115,5	1388,7	81,4
1127,4	1400,6	90,4

Таблица 214

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО
ПАРА $MgCl_2$, ПО КЕЛЛИ [54]

t, °С	P, мм рт. ст.
778	1
877	2
930	10
988	20
1050	40
1088	60
1142	100
1223	200
1316	400
1418	760

Табл. 214 составлена Стэллом и Синке [125] по данным Майера [267], обработанным Келли [54]. Эти данные охвачены уравнением давления насыщенного пара, справедливым в интервале (т. пл. — т. кип.), предложенным Келли [54]:

$$\lg P (am) = -\frac{10840}{T} - 5,03 \lg T + 25,53.$$

Теплоемкость $MgCl_2$. Средняя теплоемкость $MgCl_2$ по данным различных авторов приведена в табл. 215, истинная теплоемкость при низких и высоких температурах — в табл. 216.

Лашенко [268], основываясь на собственных измерениях, предложил следующее уравнение для средней теплоемкости:

$$\bar{C}_p = 17,7416 + 4,6866 \cdot 10^{-3} (t - 20) - 2,4683 \cdot 10^{-6} (t - 20)^2,$$

справедливое от 20°С до точки плавления, и уравнение истинной теплоемкости для того же интервала:

$$C_p = 17,371 + 1,3713 \cdot 10^{-3} t - 7,4048 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Аушбухович [168] для своих данных предложил уравнение для твердого $MgCl_2$

$$\bar{C}_p = 13,64 + 0,02877t - 0,0301t^2$$

Таблица 215

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $MgCl_2$

Средняя температура		Пределы температур		Теплоемкость		Литературный источник
°С	°К	от	до	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град	
<i>Твердый</i>						
50	323,2	0	100	0,159	15,2	[168]
62	335,2	24	100	0,1946	18,53	[265]
62,5	335,7	0	125	0,179	17,1	[168]
75	348,2	0	150	0,188	17,95	[168]
88,5	361,7	0	177	0,194	18,5	[168]
103	376,2	19	188	0,1922	18,3	[268]
111	384,2	19	203	0,1951	18,58	[268]
142,5	415,7	0	285	0,200	19,05	[168]
221,7	494,9	20	423,5	0,2011	19,15	[268]
250	523,2	0	500	0,211	20,03	[168]
289,8	563,0	20,7	559	0,205	19,52	[268]
300	573,2	0	600	0,214	20,38	[168]
342	615,2	21	664	0,2153	20,51	[268]
350	623,2	0	700	0,255	24,32	[168]
<i>Жидкий</i>						
719,5	992,7	714	725	0,332	31,62	[168]
727	1000,2	714	740	0,333	31,72	[168]
732	1005,2	714	750	0,333	31,72	[168]
757	1030,2	714	800	0,334	31,82	[168]

Таблица 216

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $MgCl_2$

Температура		Теплоемкость кал/моль·град	Литературный источник	Температура		Теплоемкость кал/моль·град	Литературный источник
°С	°К			°С	°К		
-263,2	10	(0,07)	[95]	-173,2	100	11,7	[269]
-248,2	25	(0,88)	[95]	-173,2	100	9,65	[95]
-233,2	40	2,7	[269]	-169,3	103,9	9,993	[203]
-219,6	50	3,66	[95]	-159,0	114,2	10,89	[203]
-223,2	53,6	4,114	[203]	-149,3	123,9	11,65	[203]
-215,6	57,8	4,62	[203]	-138,3	134,9	12,4	[203]
-211,4	61,8	5,16	[203]	-128,6	144,6	12,97	[203]
-206,9	66,3	5,775	[203]	-123,2	150	13,25	[95]
-201,8	71,4	6,442	[203]	-117,9	155,3	13,52	[203]
-197,1	76,1	7,018	[203]	-108,1	165,1	13,97	[203]
-192,8	80,4	7,547	[203]	-98,6	174,6	14,34	[203]
-191,4	81,8	8,050	[203]	-88,1	185,1	14,73	[203]
-179,0	94,2	9,068	[203]				

Продолжение табл. 215

Температура		Теплоем- кость кал/моль × град	Литера- турный источник	Температура		Теплоем- кость кал/моль × град	Литера- турный источник
°С	°К			°С	°К		
-78,2	195,0	15,08	[203]	25,0	298,2	16,98	[95]
-73,2	200	15,35	[269]	25,0	298,2	17,04	[119]
-73,2	200	15,19	[95]	26,8	300	17,79	[269]
-68,4	204,8	15,31	[203]	47,8	321	18,50	[81]
-57,9	215,3	15,58	[203]	226,8	500	19,32	[269]
-48,1	225,1	15,81	[203]	426,8	700	20,31	[269]
-38,0	235,2	16,02	[203]	626,8	900	20,71	[269]
-28,2	245,9	16,21	[203]	717,8	991(тв)	20,88	[269]
-17,9	255,3	16,40	[203]	717,8	991(ж)	24,24	[269]
-7,1	266,1	16,56	[203]	726,8	1000	24,24	[269]
+3,3	276,5	16,74	[203]	926,8	1200	24,24	[269]
12,9	286,1	16,84	[203]				
22,2	295,4	16,98	[203]				

и для жидкого.

$$\bar{C}_p = 29,684 + 0,00267t.$$

Лашенко [269] предложил уравнение

$$\bar{C}_p = C_p + 5,3 \cdot 10^{-5} T^{1/2} \quad (\theta = 310^\circ \text{K}).$$

Мур [203] по собственным данным составил уравнение для твердого MgCl_2

$$C_p = 18,9 + 1,42 \cdot 10^{-3} T - 2,06 \cdot 10^{-5} T^2, \\ (\pm 0,5\%; 600 - 987^\circ \text{K}),$$

для жидкого MgCl_2

$$C_p = 22,10, \quad (\pm 0,1\%; 987 - 1500^\circ \text{K}).$$

Эти же уравнения рекомендуются Келли [110]; Брицке [123] по результатам [167] предлагает следующие уравнения:

$$C_p = 16,5 + 5,35 \cdot 10^{-3} T, \quad (\pm 2\%; 273 - 991^\circ \text{K});$$

$$C_p (\text{ж}) = 24,25, \quad (10\%; 991 - 1025^\circ \text{K}).$$

Данные по теплоемкости газообразного и твердого MgCl_2 и сравнительные с большой надежностью приведены в [202, (т. II)].Уравнение для теплоемкости газообразного MgCl_2 предложено Келли [116]:

$$C_p = 8,87 + 0,04 \cdot 10^{-3} T - 0,52 \cdot 10^{-5} T^{-2}, \quad (298 - 2000^\circ \text{K}).$$

Теплоты плавления и испарения MgCl_2 . Соответствующие данные приведены в табл. 217 и 218. Из данных табл. 217 можно предпочесть величину 10300 кал/моль.

Таблица 217

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ MgCl_2

$L_{\text{пл}}$ кал/моль	Метод	Автор	Год	Литератур- ный источ- ник
10770	Прямое измерение	Аушбыхович	1936	[270]
9790	—	Лашенко	1935	[268]
10300	Рассчитано по диаграмме	Мур	1943	[203]
8100	состояния	Келли	1936	[67]
10300	—	Россини	1952	[119]

Таблица 218

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ MgCl_2

$t, ^\circ\text{C}$	$L_{\text{исп}}$ кал/моль	Метод	Автор	Год	Литературный источник
—	35210	Из давления пара	Майер	1925	[267]
714	32690	Рассчитано	Келли	1935	[54]
25	46619				
т. кип.	32700	—	Россини	1952	[119]
25	46600 ± 2500	—	Кубашевский	1958	[118]

Келли [54] дает следующее приблизительное уравнение:

$$L_{\text{исп}} = 49600 - 10^{-3} T$$

и для изобарного потенциала испарения

$$\Delta Z_{\text{исп}}^0 = 49600 + 237 \lg T - 103,587 T.$$

Теплота сублимации MgCl_2 составляет ~2,6 эв [271].Энтальпия MgCl_2 изучалась Аушбыховичем [270] в интервале (373—1073° К) и Лашенко [268] в области (460—1025° К) (см. табл. 215 для теплоемкости MgCl_2). Результаты обоих авторов явно завышены, до точки плавления они различаются (например, при 850° С на 8%) и сводятся к 0 при 400° С. Для жидкого MgCl_2 данные [270] выше на 6% в точке плавления и на 9% при 1073° К.По данным Келли и Мура [203] вычислено $H_{298,2} - H_0 = 3300 \pm 20$ кал/моль [202].В справочнике Брицке [123] приводится интерполяция величин энтальпии MgCl_2 :

Температура, °К	373	473	573	673	873	1073
$H^\circ - H_{273,2}^\circ$, кал/моль	1820	3700	5625	7620	11740 (тв)	26350 (ж)

Энтальпия $MgCl_2$ выше $298,2^\circ K$, определенная Келли и Муром [203], приведена в табл. 219.

Таблица 219

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ $MgCl_2$ [203]

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град
<i>Твердый</i>					
400	1800	5,19	1000	23750	33,27
500	3650	9,31	1100	25960	35,38
600	5555	12,79	1200	28170	37,30
700	7480	15,75	1300	30380	39,07
800	9420	18,34	1400	32590	40,7
900	11380	20,65	1500	34800	42,23
987	13160	22,54	1600	37010	43,66
<i>Жидкий</i>					
987	23460	32,98	1700	39220	45,00

Уравнения для энтальпии [110]:

$$H_T - H_{298,2} = 18,90T + 0,71 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,06 \cdot 10^5 T^{-1} - 6389, \quad (\pm 0,1\%; 298 - 987^\circ K),$$

$$H_T - H_{298,2} = 22,10T + 1650, \quad (\pm 0,1\%; 987 - 1700^\circ K).$$

Энтальпия газообразного $MgCl_2$ по данным Келли [116] приведена в табл. 220.

Таблица 220

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО $MgCl_2$ [116]

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298,2}$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}$ кал/моль·град	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298,2}$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}$ кал/моль·град
400	860	2,48	1000	6120	10,49
500	1720	4,40	1200	7900	12,11
600	2590	5,98	1400	9680	13,49
700	3470	7,34	1600	11460	14,67
800	4350	8,52	1800	13,245	15,72
900	5235	9,56	2000	15,030	16,66

Им же составлено уравнение энтальпии газообразного $MgCl_2$:

$$H_T - H_{298} = 8,87T + 0,02 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,52 \cdot 10^5 T^{-1} - 2821, \quad (\pm 0,1\%; 298 - 2000^\circ K).$$

Энтропия $MgCl_2$. Стандартная энтропия $MgCl_2$ при $25^\circ C$ была определена из низкотемпературных теплоемкостей [203]. В расчете энтропии низкотемпературная часть теплоемкости (кривая) была согласована с функцией Дебая и удвоенной функцией Эйнштейна с характеристическими температурами 194 и 349 соответственно. Эти функции использовали для получения экстраполированной части энтропийных данных:

$$S_{0-50,12}^0 \text{ (экстрапол)} 1,74 \text{ кал/моль·град}$$

$$S_{50,12-298,16}^0 \text{ (график)} 19,68 \text{ кал/моль·град}$$

$$S_{298,16}^0 21,4 \pm 0,2 \text{ кал/моль·град}$$

Это же значение рекомендуется в основных современных справочниках. В работе [184] приводится значение $S_{298}^0 = 28,96 \text{ кал/моль·град}$. Для газообразного $MgCl_2$: $S_{298}^0 = 55 \pm 0,5 \text{ кал/моль·град}$ [202].

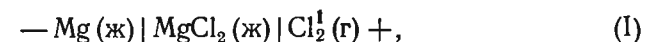
Энтропия плавления $MgCl_2$. Рекомендуются две величины (см. табл. 217) при $987^\circ K$: $\Delta S_{пл} = 8,22 \text{ кал/моль·град}$ [67], $\Delta S_{пл} = 10,4 \text{ кал/моль·град}$ [119].

Энтропия испарения $MgCl_2$. В справочниках [54, 119] рекомендуются $\Delta S_{исп} = 19,3 \text{ кал/моль·град}$ (при $1691^\circ K$). Изменения энтропии с температурой для твердого, жидкого и газообразного $MgCl_2$ представлены в табл. 219 и 220.

Теплота образования $MgCl_2$. Теплота образования твердого и жидкого $MgCl_2$ по данным различных авторов приведена в табл. 221.

Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться величиной 153350 кал/моль .

Для реакции $Mg \text{ (ж)} + Cl_2 = MgCl_2 \text{ (ж)}$ из электродвижущей силы цепи



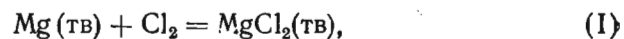
Лоренц и Вельде [209] нашли теплоту образования жидкого $MgCl_2$ при $704-800^\circ C$ $\Delta H^0 = -145880 \text{ кал/моль}$; Тредвелл, Амман и Цуррер [61] исследовали э. д. с. этой цепи при $740-851^\circ C$ и Камба и Девото [190] — при $710-950^\circ C$. Данные трех авторов удовлетворительно охватываются уравнением, которое составил Фихте [185] (уравнение III).

Таблица 221

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $MgCl_2$

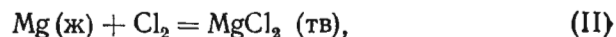
ΔH_{298}^0 кал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
151010	$Mg(тв) + Cl_2 = MgCl_2(тв)$	1875	Томсен	[236]
187656 (при 20°)	Растворение в HCl	1929	—	[40]
153000	—	1928	Рот и Шварц	[272]
152500	Вероятная величина	1932	Рот и Беккер	[275]
151500	—	1935	Сано	[274]
151901	—	1936	Сано	[275]
150400	Из реакции $MgCl_2(тв) + H_2O(г) =$ $= MgO(тв) + 2HCl(г)$	1936	Сано	[205]
153220 ± 110	Растворение в HCl	1943	Шамот и др.	[179]
153220 ± 110	То же	1943	Келли и Мур	[203]
153300	—	—	—	—
153200 (при 18°)	—	1953— 1954	—	[21]
<i>Рекомендуемые величины</i>				
153400	—	1952	Россини	[119]
153300	—	1949	Бришке	[123]
153400 ± 200	—	1962	—	[202]

Уравнения, составленные Фихте для реакций образования $MgCl_2$:

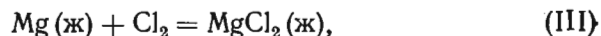


$$\Delta H_T^0 = -154980 + 4,42T - 0,24 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,38 \cdot 10^5T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -153220.$$



$$\Delta H_T^0 = -155675 + 3,22T + 0,43 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,06 \cdot 10^5T^{-1}.$$



$$\Delta H_T^0 = -147630 + 6,42T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Для зависимости теплоты образования $MgCl_2$ от температуры из уравнений изобарного потенциала Вилла [276] следует для реакции $Mg(тв) + Cl_2 = MgCl_2(тв)$

$$Q_p = -154440 + 4,3T, \quad (298 - 923^\circ K);$$

для реакции $Mg(ж) + Cl_2 = MgCl_2(ж)$

$$Q_p = -147850 + 5,9T, \quad (987 - 1376^\circ K);$$

для реакции $Mg(г) + Cl_2 = MgCl_2(ж)$

$$Q_p = -184100 + 9,0T, \quad (1380 - 1691^\circ K);$$

для реакции $Mg(г) + Cl_2 = MgCl_2(г)$

$$Q_p = -134500 - 0,995T, \quad (1691 - 2000^\circ K).$$

В табл. 222 приведены значения теплоты образования $MgCl_2$, вычисленные по этим уравнениям.

Таблица 222

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $MgCl_2$
(ВЫЧИСЛЕННАЯ ПО УРАВНЕНИЮ ВИЛЛА), кал/моль

T, °K	$-\Delta H_T^0$	T, °K	$-\Delta H_T^0$	T, °K	$-\Delta H_T^0$	T, °K	$-\Delta H_T^0$
$Mg(тв) + Cl_2 =$ $= MgCl_2(тв)$		$Mg(ж) + Cl_2 =$ $= MgCl_2(ж)$		$Mg(г) + Cl_2 =$ $= MgCl_2(ж)$		$Mg(г) + Cl_2 =$ $= MgCl_2(г)$	
298	153160	987	142027	1380	171680	1691	132818
300	153150	1000	141950	1400	171500	1700	132809
400	152720	1050	141655	1450	171050	1750	132759
500	152290	1100	141360	1500	170600	1800	132709
600	151860	1150	141075	1550	170150	1850	132659
700	151430	1200	140770	1600	169700	1900	132610
800	151000	1250	140575	1650	169250	1950	132560
900	150570	1300	140180	1691	168881	2000	132510
923	150470	1350	139885				
		1376	139732				

Изобарный потенциал образования $MgCl_2$. В сводках приводятся следующие величины ΔZ_{298}^0 для реакции $Mg(тв) + Cl_2 = MgCl_2(тв)$:

$$\Delta Z_{298}^0 = -141390 \pm 130 \text{ кал/моль [203],}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -141500 \text{ кал/моль [203],}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -141570 \text{ кал/моль [119].}$$

Уравнения Фихте [185] для ΔZ_T^0 образования $MgCl_2$ по реакциям I, II, III (см. выше) соответственно:

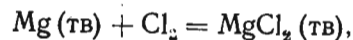
$$\Delta Z_T^0 = -154980 - 10,18T \lg T + 0,24 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 0,69 \cdot 10^5T^{-1} + 69,93T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -141390 \text{ кал/моль},$$

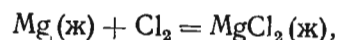
$$\Delta Z_T^0 = -155675 - 7,42T \lg T - 0,43 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 1,03 \cdot 10^5 T^{-1} + 63,08T;$$

$$\Delta Z_T^0 = -147630 - 14,79T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 76,40T.$$

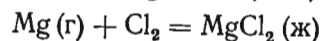
Приводим уравнения для реакций образования MgCl_2 из элементов, по Вилла [276]:



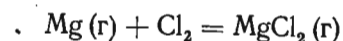
$$\Delta Z_T^0 = -154440 - 9,88T \lg T + 68,18T, (298 - 923^\circ \text{K}); \quad (1)$$



$$\Delta Z_T^0 = -147850 - 13,58T \lg T + 72,77T, (987 - 1376^\circ \text{K}); \quad (2)$$



$$\Delta Z_T^0 = -184100 - 20,71T \lg T + 121,52T, (1380 - 1691^\circ \text{K}); \quad (3)$$



$$\Delta Z_T^0 = -134500 + 2,29T \lg T + 17,94T, (1691 - 2000^\circ \text{K}). \quad (4)$$

В табл. 223 даны значения ΔZ_T^0 образования, рассчитанные по этим уравнениям. Эти же уравнения рекомендуются Кубашевским [118].

Таблица 223

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ MgCl_2 (ПО УРАВНЕНИЯМ ВИЛЛА), кал/моль

T°, K	$-\Delta Z_T^0$ по уравнению (1)	$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta Z_T^0$ по уравнению (2)	$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta Z_T^0$ по уравнению (3)	$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta Z_T^0$ по уравнению (4)
298	141407	987	116160	1380	106140	1691	91664
300	141327	1000	115820	1400	105190	1700	91426
400	137451	1050	114521	1450	102829	1750	90109
500	133683	1100	113235	1500	101085	1800	88790
600	130001	1150	111964	1550	98154	1850	87470
700	126391	1200	110705	1600	95839	1900	86148
800	122842	1250	109458	1650	93439	1950	84826
900	119347	1300	108222	1691	91656	2000	83501
923	118550	1350	106999				
		1376	106343				

Энтропия образования MgCl_2 . Энтропию образования MgCl_2 при стандартных условиях рассчитали. Латимер [277] —27,97 и Герц [278] —27,91 э. е.

Сано [275] дает величину —28,96 кал/град·моль. Используя рекомендуемые данные по энтропиям, получаем энтропию образования, равную —39,70 кал/град·моль.

Используя величины ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 реакции образования MgCl_2 , получаем

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{\Delta H_{298}^0 - \Delta Z_{298}^0}{T} = -39,91 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Для других температур величины ΔS_T^0 могут быть вычислены по той же формуле с использованием функций $\Delta H_T^0 = f(T)$ и $\Delta Z_T^0 = j(T)$.

Фтористый магний MgF_2 ($M = 62,309$)

Кристаллическая структура MgF_2 . Фтористый магний имеет тетрагональную решетку (дитетрагональная — дипирамидальная). Тип C_4 (рутил) [279], симметрия — D_{4h}^{14} [280] или типа SnO_2 . В элементарной ячейке 2 молекулы. Параметры решетки: $a = 4,66 \text{ \AA}$, $c = 3,08 \text{ \AA}$. Вычисленные ранее [281] параметры решетки: $a = 4,64 \text{ \AA}$, $c = 3,06 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,663$ [282].

Бреусов [200] показал, что имеются две тетрагональные модификации MgF_2 — низкотемпературная (α) с $a = 9,297 \text{ кХ}$, $c = 6,172 \text{ кХ}$; $z = 16$ и высокотемпературная (β) (редкий минерал селлаит): $a = 4,621$, $c = 3,050$; $z = 2$ с температурами плавления 1255 и 1400° С соответственно, а также нестабильная модификация α' с неустановленной структурой, которая при нагреве до 900° С переходит в β -модификацию; предварительные данные: $a = 4,615 \text{ \AA}$, $c = 3,047 \text{ \AA}$.

Плотность MgF_2 . Плотность кристаллического MgF_2 по данным различных авторов колеблется между 2,9 и 3,2 г/см³, среднее значение плотности 3,148 г/см³ [281], рентгенографически вычислено: 3,14 г/см³ [281], 3,05 г/см³ [282].

Коэффициент термического расширения MgF_2 . Среднее значение коэффициента термического расширения между 20 и 120° С, измеренное непосредственно dilatометром, составляет $32 \cdot 10^{-6}$ [283].

Температура плавления MgF_2 . Точка плавления MgF_2 , найденная различными авторами, представлена в

табл. 224. Там же приведены температуры, рекомендованные в сводках. Для металлургических расчетов следует пользоваться значением 1263° С.

Таблица 224
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ MgF₂

Температура		Год	Автор	Литературный источник
°С	°К			
1264	1537*	1908	Бек	[284]
1270	1543	1927	Сташе и Грубе	[285]
1248	1521	1933	Фузея и др.	[286]
1266	1539	1935	Окамото и др.	[287]
1263	1536	1945	Нейлор	[189]
1221	1494	1936	Келли	[67]
1263	1536	1952	Россни	[119]
1263	1536	1949	Келли	[110]

* Из кривой затвердевания в системе CaF₂ — MgF₂.

Температура кипения MgF₂. Экстраполяцией кривой упругости пара [208] для температуры кипения MgF₂ найдена цифра 2260° С. В справочниках рекомендуется: 2239° С [21], 2500° К [119] и 2230° С [289].

Давление насыщенного пара MgF₂. Давление пара MgF₂ динамическим методом измеряли Руфф и Ле Буше [208] и методом эффузии при 1282—1462° К — Евсеев и Пожарская. Ниже приведены данные Руффа и Ле Буше:

T, °К	1934	2026	2035	2065	2078	2129
P, мм рт. ст.	10,6	24	26,6	46	42,2	61

Гюнтер [193] определял давление пара MgF₂, по Кнудсену, в графитовом тигле. Данные, полученные экстраполяцией к высоким температурам, хорошо согласуются с величинами Руффа и Ле Буше.

Уравнение Гюнтера ниже 1221° для MgF₂ (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 11,31 - 19500/T;$$

для MgF₂ (ж) выше 1221° С

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,33 - 16100/T,$$

Теплоемкость MgF₂. Теплоемкость MgF₂ при отрицательных температурах, измеренная Тоддом [201], представлена в табл. 225. Средняя ошибка в данных равна ±0,3%, ошибка измерения ±0,1%. Более ранние данные в интервале 17—86° К см. [290].

Средние и истинные теплоемкости MgF₂ при положительных температурах, полученные Кре-

Таблица 225
ИСТИННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ MgF₂ [201],
кал/моль·град

T, °К	C _p	T, °К	C _p	T, °К	C _p
54,22	1,577	114,54	6,380	216,7	12,37
58,05	1,836	124,76	7,169	226,4	12,74
62,12	2,131	135,83	8,007	236,2	13,06
66,64	2,467	146,10	8,707	246,1	13,38
71,12	2,818	155,72	9,339	256,2	13,73
75,72	3,188	166,02	9,951	266,3	13,98
80,20	3,552	176,0	10,51	276,2	14,23
83,62	3,852	186,0	11,02	286,5	14,47
94,70	4,754	196,0	11,49	296,5	14,67
104,30	5,547	206,3	11,94	(298,16)	(14,72)

Таблица 226
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgF₂ [215]

Средняя температура		Пределы температур		Теплоемкость	
°С	°К	от	до	удельная, кал/г·град	молярная, кал/моль·град
158	431,2	16	300	0,2496	15,55
208	481,2	16,5	400	0,2560	15,95
258	531,2	16	500	0,2605	16,23
308	581,2	16,5	600	0,2727	16,99
358	631,2	16	700	0,2858	17,81
408	681,2	16,5	800	0,2895	18,04
458	731,2	16	900	0,2940	18,32
507,5	780,7	15	1000	0,3085	19,23

Таблица 227
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
MgF₂ [215]

Температура		Теплоемкость	
°С	°К	удельная кал/г·град	молярная кал/моль·град
300	573,2	0,2695	16,79
400	673,2	0,2887	17,99
500	773,2	0,3084	19,22
600	873,2	0,3287	20,48
700	973,2	0,3495	21,78
800	1073,2	0,3708	23,11
900	1173,2	0,3927	24,47
1000	1273,2	0,4151	25,84

стовниковым и Каретниковым [215], представлены в табл. 226 и 227 соответственно.

Точность измерений Крестовникова и Каретникова [215] составила 1,5—2%; для своих данных они составили уравнение зависимости удельной теплоемкости от температуры:

$$c_p = 0,21509 + 1,734 \cdot 10^{-4}t + 2,66 \cdot 10^{-8}t^2, \quad (15 - 1000^\circ \text{С}).$$

Келли [95] рекомендует следующие значения низкотемпературных теплоемкостей:

T, °К	10	25	50	100	150	200	298
C _p , кал/моль·град	(0,01)	(0,21)	1,33	5,2	9,0	11,66	14,72

Для мольной теплоемкости приводится уравнение [215]

$$C_p = 12,0 + 8,5 \cdot 10^{-3}T; \quad (\pm 5\%; \quad 273 - 1273^\circ \text{K}).$$

Россини [119] рекомендует следующие значения стандартной теплоемкости: для MgF (г) $C_p = 7,82 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, для MgF_2 (тв) $C_p = 14,72 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

Нейлор [189] составил уравнения, которые рекомендуют Келли, Кубашевский и Эванс: для твердого MgF_2

$$C_p = 16,93 + 2,52 \cdot 10^{-3}T - 2,2 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$(\pm 2\%; \quad 298 - 1536^\circ \text{K});$$

для жидкого MgF_2

$$C_p = 22,57, \quad (\pm 0,2\%; \quad 1536 - 5000^\circ \text{K});$$

для газообразного MgF

$$C_p = 8,64 + 0,18 \cdot 10^{-3}T - 0,82 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (0,2\%;$$

$$298 - 2000^\circ \text{K}) \quad [116].$$

Теплота плавления MgF_2 . Гюнтер [195] рассчитал теплоту плавления MgF_2 , равную 13500 кал/моль , что оказалось выше, чем непосредственно определенная им же 5900 кал/моль . Брицке и др. [123] из кривых плавления бинарной системы определили $\Delta H_{\text{пл}} = L_{\text{пл}} = 5900 \text{ кал/моль}$. По данным Нейлора [189], $L_{\text{пл}} = 13900 \text{ кал/моль}$ при температуре около 1536°K . Последняя величина рекомендуется в основных современных справочниках.

Теплота испарения MgF_2 . Из собственных измерений упругости насыщенного пара MgF_2 Руфф и Ле Буше [208] нашли $L_{\text{исп}} = 69800 \text{ кал/моль}$.

Россини [119] рекомендует $L_{\text{исп}} = 65000 \text{ кал/моль}$ при 2500°K . Кубашевский и Эванс считают $L_{\text{исп}} = 65000 \pm 6000 \text{ кал/моль}$.

Теплота сублимации MgF_2 . $L_{\text{субл}} = 87000 \pm 7000$ при 25°C .

В сводке Брюера [289] приводится величина $L_{\text{субл}} = 93600 \pm 6000$ в точке плавления.

По данным [208, 202], теплота сублимации при 0°K равна $86000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$.

Энтальпия MgF_2 . Расчет по данным Годда [201], проведенный в [202], дает величину $H_{298}^0 - H_0^0 = 2370 \pm 10 \text{ кал/моль}$.

Наиболее надежные определения энтальпии кристаллического и жидкого MgF_2 произведены Нейлором [189] в интервале $298 - 1760^\circ \text{K}$. Брицке [123] приводит следующие данные для энтальпии твердого MgF_2 :

$T, ^\circ\text{K}$	373	473	573	673	873	1073	1273
$H_T - H_{273,2}^0, \text{ кал/моль}$	1440	2970	4620	6370	10200	14480	19100

Данные Нейлора по энтальпии твердого и жидкого MgF_2 [189] и газообразного MgF [116] представлены в табл. 228 и 229 соответственно. Эти данные охвачены уравнениями: для твердого MgF_2

$$H_T - H_{298,2}^0 = 16,93T + 1,26 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,20 \cdot 10^5 T^{-1} -$$

$$- 5898, \quad (\pm 0,2\%; \quad 298 - 1536^\circ \text{K});$$

Таблица 228

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО MgF_2 [189]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}^0$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}^0$ кал/моль·град
<i>Твердый</i>			<i>Твердый</i>		
400	1645	4,75	1400	20460	27,82
500	3320	8,47	1500	22490	29,22
600	5080	11,68	1536	23220	29,70
700	6890	14,47	<i>Жидкий</i>		
800	8720	16,92	1536	37120	38,75
900	10590	19,12	1600	38560	39,67
1000	12510	21,14	1700	40820	41,04
1100	14450	22,99	1800	43080	42,33
1200	16430	24,71	1900	45340	43,55
1300	18440	26,32	2000	47600	44,71

Таблица 229

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ MgF (Г) [116]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}^0$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,2}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298,2}^0$ кал/моль·град
400	810	2,33	1000	5955	10,15
500	1640	4,19	1200	7715	11,75
600	2485	5,73	1400	9485	13,12
700	3345	7,05	1600	11260	14,31
800	4210	8,21	1800	13035	15,35
900	5080	9,23	2000	14815	16,29

для жидкого MgF_2

$$H_T - H_{298,2} = 22,60T + 2400, \quad (\pm 0,1\%; \quad 1536 - 2000^\circ K);$$

для газообразного MgF

$$H_T - H_{298,2} = 8,64T + 0,09 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,82 \cdot 10^5 T^{-1} - 2859, \quad (\pm 0,2\%; \quad 298 - 2000^\circ K).$$

Энтродия MgF_2 . Стандартная энтропия MgF_2 при $25^\circ C$ была определена из низкотемпературных теплоемкостей (см. табл. 225) Годдом [201] и был найден прирост энтропии между $51,0$ и $298,2^\circ K$. Прирост энтропии между 0 и $51,0^\circ K$ был получен с помощью комбинации функций Дебая и Эйнштейна, охватывающей все результаты по теплоемкостям [206]. Среднее суммарное отклонение от измеренных данных составило 1% :

$$D\left(\frac{326}{T}\right) + 2E\left(\frac{553}{T}\right).$$

Таким образом было получено:

$$S_{0-51,00^\circ K}^0 \text{ (экстраполировано)} = 0,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_{51,00-298,2^\circ K}^0 \text{ (измерено)} = 13,14 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_{298,16}^0 = 13,68 \pm 0,07 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

Экстраполированная величина энтропии $0,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ составляет менее 4% от S_{298}^0 . Это значение стандартной энтропии для MgF_2 (тв) приводится в основных современных справочниках.

Жук [288], исходя из произведения растворимости, рассчитал $S_{298}^0 = 19,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Стандартная энтропия газообразного MgF рекомендуется Россини [119]: $S_{298}^0 = 54,85 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтродия плавления MgF_2 . Россини [119] рекомендует для энтропии плавления MgF_2 $\Delta S_{пл}^0 = 9,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ при $1536^\circ K$. Учитывая приведенные Келли [110] данные для $L_{пл} = 13900 \text{ кал/моль}$ при температуре $1536^\circ K$, получаем $\Delta S_{пл}^0 = 8,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтродия испарения MgF_2 . Пользуясь правилом Трутона, Вартенберг [291] нашел энтропию испарения MgF_2 как частное от деления:

$$\Delta S_{исп} = L_{исп}/T_{кип} = 27,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

С использованием улучшенной формулы Нернста он получил $\Delta S_{исп} = 27,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Руфф и Ле Буше [208] нашли $\Delta S_{исп} = 28,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Россини [119] рекомендует $\Delta S_{исп} = 26,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ при $2500^\circ K$.

Смит и Свайт [62] предложили уравнение:

$$\Delta S_{исп}^0 = 35,06 - 2,694 \lg T - 1,50 \cdot 10^{-3}T - 0,39 \cdot 10^5 T^{-2},$$

по которому $\Delta S_{298}^0 = 27,51 \text{ э. е.}$

Из стандартных величин энтропий $\Delta S_{298}^0 = 27,74 \text{ э. е.}$

Для металлургических расчетов можно пользоваться величиной $\Delta S_{298,исп}^0 = 28,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплота образования MgF_2 . Величины теплоты образования кристаллического MgF_2 из элементов, полученные различными методами разными авторами, представлены в табл. 230.

Таблица 230

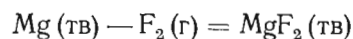
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ MgF_2 , кал/моль

$-\Delta H_{298}^0$	Метод определения	Год	Автор	Литературный источник
210700	Вычислено из теплоты реакции $MgSO_4aq + 2KFaq = MgF_2 + K_2SO_4aq - 1700 \text{ кал}$	1884	Гунтц	[292]
208100	Вычислено из $MgCl_2aq + AgF = MgF_2 + 2AgCl + 29050 \text{ кал}$	1929	Патерсон	[293]
264300	Из теплоты растворения	1926	Вартенберг	[295]
263201	Вычислено из теплоты реакции $MgCl_2 + AgF$	1929	—	[296]
264300	—	1932	Петерсон	[294]
261400	Растворение в HCl и HF	1942	Вартенберг	[187]
263800	—	1949	Брицке	[123]

В справочниках (Россини и др.) рекомендуется $\Delta H_{298}^0 = -263500 \text{ кал/моль}$. В сборнике [202] эта цифра уточняется: $\Delta H_{298}^0 = -263500 \pm 1000 \text{ кал/моль}$. Для металлургических расчетов следует принять последнюю величину.

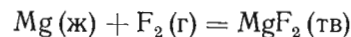
Для теплоты образования MgF (г) приводятся разные значения $\Delta H_{298}^0 = -20000$ [119], -66500 ± 20000 [202], -95000 кал/моль [123] Кубашевский и Эванс [118] рекомендуют

для реакций:



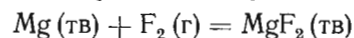
$$\Delta H^0 = -267200 \pm 3000 \text{ кал/моль}, \quad (298 - 923^\circ \text{K})$$

и



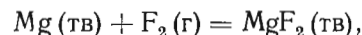
$$\Delta H^0 = -269300 \pm 3000 \text{ кал/моль} \quad (923 - 1276^\circ \text{K}).$$

Энтродия образования MgF_2 . С учетом имеющихся данных по энтропии для участников реакции



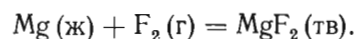
стандартная энтропия образования составляет $-42,73 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, из данных по ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 она равна $-42,60 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Изобарный потенциал образования MgF_2 . Значения стандартного изобарного потенциала образования MgF_2 из элементов, приводимые в основных современных справочниках [21, 119], составляют $\Delta Z_{298}^0 = -250800$ и -255200 [118]. Жук [288], исходя из произведений растворимости, рассчитал $\Delta Z_{298}^0 = -252400 \text{ кал/моль}$. Кубашевский и Эванс [118] предложили следующие уравнения для реакций:



$$\Delta Z_T^0 = -267200 + 40,2T (\pm 3000 \text{ кал/моль}; 298 - 923^\circ \text{K}),$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -255200 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta Z_T^0 = -269300 + 42,5T (\pm 3000 \text{ кал/моль}; 923 - 1276^\circ \text{K}).$$

Энергия диссоциации MgF_2 . Рассчитана [202] для $\text{MgF} (\text{г}) D_0 = 120000 \pm 20000 \text{ кал/моль}$ и для $\text{MgF}_2 (\text{тв}) D_0 = 248000 \pm 25000 \text{ кал/моль}$.

§ 18. УГЛЕКИСЛЫЙ МАГНИЙ MgCO_3 ($M = 85,310$)

Кристаллическая структура MgCO_3 . MgCO_3 (магнезит) имеет гексагональную решетку типа NaNO_3 , симметрия D_{3d}^6 ; $a = 5,61 \text{ \AA}$; $\alpha = 48^\circ 12'$. В элементарной ячейке 2 молекулы.

Плотность MgCO_3 колеблется в пределах $2,94 - 3,07 \text{ г/см}^3$; среднее значение плотности $3,037 \text{ г/см}^3$, температура разложения с плавлением 350°C [21].

Теплоемкость MgCO_3 . Истинная молекулярная теплоемкость кристаллического MgCO_3 по данным (оригинальным и справочным) различных авторов представлена в табл. 231.

Таблица 231

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ MgCO_3 . кал/моль·град

Температура		Теплоемкость C_p	Год	Автор	Литератур- ный источник
°C	°K				
-263,2	10	(0,01)	1950	Келли	[95]
-248,2	25	(0,17)			
-223,2	50	(1,14)			
-216,9	56,3	1,584	1934	Андерсон	[297]
-212,5	60,7	1,998			
-203,6	69,6	2,797			
-189,3	83,9	4,199			
-173,2	100	(5,93)	1950	Келли	[95]
-165,6	107,6	6,647			
-151,6	121,6	7,971	1934	Андерсон	[297]
-132,5	140,7	9,768			
-123,2	150	(10,5)	1950	Келли	[95]
-112,9	160,3	11,25	1934	Андерсон	[297]
-73,2	200,0	13,85	1950	Келли	[95]
-71,9	201,3	13,92	1934	Андерсон	[297]
-44,0	229,2	15,23			
-22,4	250,8	16,42			
+0,3	273,5	17,36			
18,4	291,6	17,91	1923	Митчелл	[218]
25,0	298,2	$16,86 \pm 0,5\%$			
25,0	298,2	18,05			
25,0	298,2	18,05			
			1950	Келли	[95]
			1952	Россини	[119]

Средняя теплоемкость в интервале $17 - 99^\circ \text{C}$, найденная Ульрихом и Вольни [298], составляет $0,2456 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ и $20,71 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Уравнения зависимости теплоемкости MgCO_3 от температуры были рассчитаны Келли [54] для температур выше комнатной:

$$C_p = 10,25 + 27,54 \cdot 10^{-3}T - 0,32 \cdot 10^5 T^{-2}$$

и по новейшим данным [110]

$$C_p = 18,62 + 13,80 \cdot 10^{-3}T - 4,16 \cdot 10^5 T^{-2},$$

($\pm 1\%$; $298 - 750^\circ \text{K}$).

Для металлургических расчетов следует пользоваться последним уравнением.

Энтальпия $MgCO_3$. Значения энтальпии $MgCO_3$, полученные Келли [110], представлены в табл. 232.

Таблица 232

ЭНТАЛЬПИЯ и ЭНТРОПИЯ $MgCO_3$ [110]

Температура		$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град
°C	°K		
126,8	400	2060	5,92
226,8	500	4300	10,91
326,8	600	6790	15,45
426,8	700	9450	19,54
476,8	750	10820	21,43

Этим данным соответствует уравнение:

$$H_T^0 - H_{298,2}^0 = 18,62 + 6,90 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 7560, \quad (0,4\%; 298 - 750^\circ K).$$

Энтропия $MgCO_3$. По данным Андерсона (см. теплоемкость $MgCO_3$),

$$S_{298,2}^0 = 15,7 \pm 0,2 \text{ кал/г} \cdot \text{моль (графически),}$$

$$S_{298,2}^0 = 15,8 \text{ кал/г} \cdot \text{моль (по уравнению).}$$

Из этой величины $0,57 \text{ кал/г} \cdot \text{моль}$ приходится на экстраполяцию ниже $56,3^\circ K$. В сводках рекомендуется величина $S_{298}^0 = 15,7 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

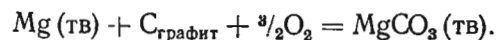
Уравнение зависимости энтропии от температуры вычислено по последнему уравнению Келли для теплоемкости:

$$S_T^0 = -97,26 + 43,0 \lg T + 13,8 \cdot 10^{-3}T + 2,08 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = -112,96 + 43,0 \lg T + 13,8 \cdot 10^{-3}T + 2,08 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Значения $S_T^0 - S_{298}^0$, отвечающие последнему уравнению, по данным Келли, представлены в табл. 232.

Теплота образования $MgCO_3$. В табл. 233 приведена теплота образования углекислого магния по реакции



Величины $-\Delta H_{298}^0$, рекомендованные в справочниках, также приведены в табл. 233.

Таблица 233

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $MgCO_3$, кал/моль

$-\Delta H_{298}^0$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
266600	—	1847	Бертело	[299]
266600	Вычисление	1935	Келли и Андерсон	[214]
260400	Калориметрический	1954	Капустинский и Стаханова	[300]
268100	Из данных по равновесию	1949	Брицке и др.	[123]
265100	Из калориметрических данных			
266600	—	1944	Ланге	[81]
267390 (при 18°)	—	1937	—	[21]
266000	—	1952	Россини	[119]

Зависимость теплоты образования $MgCO_3$ от температуры выражается уравнением, полученным Келли [214]:

$$\Delta H_T^0 = -263110 - 11,03T + 11,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,665 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -266600.$$

С учетом новых уравнений для теплоемкости Mg (тв) и $MgCO_3$ (тв) (см. теплоемкость Mg и $MgCO_3$) это уравнение принимает вид

$$\Delta H_T^0 = -265999 - 1,42T + 3,87 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,21 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -266600.$$

Энтропия образования $MgCO_3$. Из величин стандартных энтропий Келли [214] получил $\Delta S_{298,2}^0 = -67,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Комбинируя уравнения Келли для ΔH_T^0 и ΔZ_T^0 образования $MgCO_3$ из элементов (см. ниже), получаем:

$$\Delta S_T^0 = -8,98 - 25,4 \lg T + 23,2 \cdot 10^{-3}T - 1,833 \cdot 10^5 T^{-2},$$

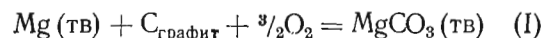
$$\Delta S_{298}^0 = -67,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Комбинируя выведенные нами уравнения ΔH_T^0 и ΔZ_T^0 (см. ниже), получаем:

$$\Delta S_T^0 = -59,42 - 3,27 \lg T + 0,105 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$\Delta S_{298}^0 = -67,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Изобарный потенциал образования $MgCO_3$. Для реакции



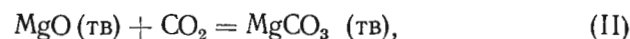
из теплоты образования и энтропий по 3-му закону: $\Delta Z_{298}^0 = -246634$ кал/моль. Рекомендуемая в справочниках величина [21, 119] $\Delta Z_{298}^0 = -246000$ кал/моль.

Для зависимости ΔZ_T^0 от температуры Келли [214] дает уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -263110 + 25,4T \lg T - 11,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,832 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,05T, \quad (1)$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -246630 \text{ кал/моль.}$$

Комбинируя уравнения теплоемкости MgO , $MgCO_3$ и CO_2 с энтропийными данными, Келли вывел уравнения зависимости теплоты и свободной энергии диссоциации $MgCO_3$ от температуры:



$$\Delta H_T^0 = -24810 - 10,95T + 11,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,72 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta Z_T^0 = -24810 + 25,22T \lg T - 11,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,86 \cdot 10^5 T^{-1} - 26,6T; \quad (2)$$

$$\Delta H_{298,2}^0 = -28270 \text{ кал/моль}; \quad \Delta Z_{298,2}^0 = -15810 \text{ кал/моль};$$

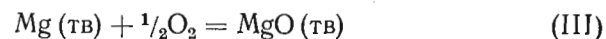
$$\Delta S_{298,2}^0 = -41,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

С учетом новейших уравнений для теплоемкости Mg и $MgCO_3$ уравнение свободной энергии образования $MgCO_3$ принимает вид

$$\Delta Z_T^0 = -265999 + 3,27T \lg T - 3,87 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,105 \cdot 10^5 T^{-1} + 58,0T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -246000 \text{ кал/моль.}$$

Комбинируя это уравнение с уравнениями:

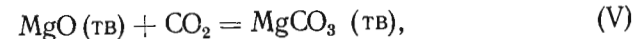


$$\Delta Z_{III}^0 = -144293 - 2,48T \lg T + 0,72 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,29 \cdot 10^5 T^{-1} + 31,06T; \quad (3)$$



$$\Delta Z_{IV}^0 = -93590 + 1,40T \lg T + 0,07 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,20T, \quad (4)$$

получаем I—III—IV = V,



$$\Delta Z_V^0 = -28116 + 4,35T \lg T - 4,66 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,195 \cdot 10^5 T^{-1} + 32,14T, \quad (5)$$

$$\Delta Z_T^0 = 4,575T \lg P_{CO_2}. \quad (6)$$

Вычисленные по уравнениям (2), (5) и (6) ΔZ^0 , $\lg P_{CO_2}$ и P_{CO_2} для сравнения приведены в табл. 234.

Таблица 234

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ $MgCO_3$

Температура		По уравнению (2) и (6)			По уравнению (5) и (6)		
°C	°K	ΔZ_T^0	$\lg P_{CO_2}$	$P_{CO_2}, \text{ ат}$	ΔZ_T^0	$\lg P_{CO_2}$	$P_{CO_2}, \text{ ат}$
25	298	-15813	-11,602	$2,4 \cdot 10^{-12}$	-15683	-11,506	$3,12 \cdot 10^{-12}$
100	373	-12682	-7,433	$3,69 \cdot 10^{-8}$	-12550	-7,356	$4,40 \cdot 10^{-8}$
150	423	-10596	-5,527	$2,97 \cdot 10^{-6}$	-10475	-5,413	$3,86 \cdot 10^{-6}$
200	473	-8516	-3,935	$1,16 \cdot 10^{-4}$	-8411	-3,887	$1,30 \cdot 10^{-4}$
300	573	-4392	-1,676	$2,11 \cdot 10^{-2}$	-4320	-1,648	$2,25 \cdot 10^{-2}$
400	673	-334	-0,108	0,78	-289	-0,094	0,824

Термическая диссоциация $MgCO_3$. Андерсон [301] нашел для начала диссоциации температуру 405°C , для конца диссоциации 750°C . Фридрих и Смит [302] нашли, что разложение $MgCO_3$ начинается при 570°C и наиболее интенсивно при 600°C . Келли [214] показал, что равновесное давление разложения $MgCO_3$ достигает 1 ат при 681°K . Исследования Ральстона и др. [303] показывают, что при давлении 1 ат заметной величины разложение достигает не ниже 848°C .

Давление диссоциации $MgCO_3$ по уравнению $MgCO_3 = MgO + CO_2$ изучали Маншо и Лоренц [304]; экспериментально найденные и вычисленные ими по формуле

$$\lg K_{p_1} - \lg K_{p_2} = \frac{\Delta H (T_1 - T_2)}{4,57 T_1 T_2}; \quad \Delta H = 14539.$$

величины представлены в табл. 235.

Данные Келли [214] по давлению диссоциации карбоната магния сведены в табл. 236.

Таблица 235

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ $MgCO_3$ [304]

t, °C	P, мм рт. ст.	
	найдено	вычислено
400	0,1	0,3
450	7	6
490	59	63
540	747	721
570	1340	3,7 ат
600	—	13,87
700	—	437,2

Таблица 236

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ИЛИ КОНСТАНТЫ КАРБОНАТА МАГНИЯ [214]

t, °C	P, ат	t, °C	P, ат
471	10^{-4}	612	10^{-1}
		638	0,25
510	10^{-3}	659	0,5
		681	1,0
557	10^{-2}	771	10

§ 19. НИТРИД МАГНИЯ Mg_3N_2 ($M = 100,949$)

Митчелл [191] нашел три аллотропные модификации с температурой перехода $823 \pm 3^\circ K$ для $\alpha \rightarrow \beta$ и $1061 \pm 5^\circ K$ для $\beta \rightarrow \gamma$. Россини [119] со ссылкой на Тодда [308] подтверждает эти данные.

Кристаллическая структура Mg_3N_2 . α - Mg_3N_2 имеет кубическую объемноцентрированную решетку [81, 305] типа Sc_2O_3 [118] или Mg_3P_2 [307] с $a = 9,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$ или $9,96 + 0,02 \text{ \AA}$ [307], или $9,93 \text{ \AA}$ [306]. В сводках приводится как первая, так и последняя цифры. В элементарной ячейке 12 или 16 молекул [309].

Плотность Mg_3N_2 при 25° составляет $2,712 \text{ г/см}^3$ [306], рентгенографические измерения дают $2,705 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ [309], плотность, рассчитанная Хеггом [305], $2,043 \text{ г/см}^3$.

Теплоемкость Mg_3N_2 . Сато [216] измерял среднюю теплоемкость в калориметре со льдом в интервалах $0-996^\circ$,

$0-322,6^\circ$, $0-418,2^\circ$ и вычислил уравнение истинной удельной теплоемкости:

$$c_p = 0,226 + 2,462 \cdot 10^{-4}t - 3,693 \cdot 10^{-8}t^2.$$

Митчел [191] нашел значение стандартной теплоемкости для α - Mg_3N_2 :

$$C_{p_{298}} = 24,99 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Брицке из теплоемкостей Сато [216], полученных для препарата, содержащего 80% Mg_3N_2 , вычислил следующее уравнение:

$$C_p = 16,95 + 22,2 \cdot 10^{-3}T, \quad (2\%; \quad 273 - 691^\circ K).$$

Келли [110] для всех трех модификаций Mg_3N_2 рекомендует следующие уравнения:

для α - Mg_3N_2

$$C_p = 20,77 + 11,20 \cdot 10^{-3}T, \quad (298 - 823^\circ K);$$

для β - Mg_3N_2

$$C_p = 20,07 + 10,66 \cdot 10^{-3}T, \quad (823 - 1061^\circ K);$$

для γ - Mg_3N_2

$$C_p = 28,50 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}, \quad (1061 - 1300^\circ K).$$

По оценке Кубашевского, точность всех этих уравнений составляет $\pm 3\%$.

Энтальпия Mg_3N_2 . Брицке [123] рекомендует следующие значения энтальпии Mg_3N_2 , кал/моль:

T, °K	373	473	573	673
$H_T - H_{298,2}^0$	2405	5050	7910	11020

Изменение энтальпии Mg_3N_2 с температурой в интервале $400-1300^\circ K$, по данным Келли [110], показано в табл. 237.

Таблица 237

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ Mg_3N_2 [110]

T, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град	T, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	2510	7,24	900	16550	29,70
500	5100	13,01	1000	19570	32,89
600	7790	17,92	1061 (β)	21460	34,72
700	10590	22,23	1061 (γ)	21680	34,93
800	13510	26,13	1100	22790	35,96
823 (α)	14190	26,96	1200	25640	38,44
823 (β)	14300	27,09	1300	28490	40,72

Этим данным соответствуют следующие уравнения: для $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$H_T - H_{298,2} = 20,77T + 5,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 6690, \quad (0,1\%; 298-823^\circ\text{K}),$$

$$\Delta H_{823} \text{ (перех)} = 110 \text{ кал/моль};$$

для $\beta\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$H_T - H_{298,2} = 20,07T + 5,33 \cdot 10^{-3}T^2 - 5830,$$

$$(0,1\%; 823-1061^\circ\text{K}),$$

$$\Delta H_{1061} \text{ (перех)} = 220 \text{ кал/моль};$$

для $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$

$$H_T - H_{298} = 28,50T - 8560, \quad (0,1\%; 1061-1300^\circ\text{K}).$$

Саузерд [192] калориметрически определил $\Delta H = H_T - H_{298,2}$, отвечающее трем формам Mg_3N_2 :

$$\Delta H_\alpha = -7125 + 22,81T + 3,65 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$\Delta H_\beta = -10020 + 29,60T;$$

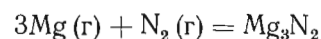
$$\Delta H_\gamma = -9695 + 29,54T.$$

Из этих уравнений им были рассчитаны теплоемкость и энтропия при 350—1200°K. Митчелл [191] определил теплоту перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 220 кал/моль и $\beta \rightarrow \gamma$ 260 кал/моль. В сводке Россини [119] рекомендуются те же данные.

Энтропия Mg_3N_2 . Стандартная энтропия нитрида магния составляет $S_{298,2}^0 = 21,0 \pm 2,0$ кал/моль·град [118]. Изменение энтропии с температурой по данным Келли приводится в табл. 237. Изменение энтропии при фазовых превращениях по данным, приводимым у Россини [119], составляет $\Delta S_{(\alpha-\beta)}^0 = 0,24$ кал/моль·град; $\Delta S_{(\beta \rightarrow \gamma)}^0 = 0,27$ кал/моль·град.

Теплота образования Mg_3N_2 . Значения теплоты образования Mg_3N_2 из элементов, определенные разными авторами, а также рекомендуемые в справочниках представлены в табл. 238.

Саузерд [192] на основании собственных данных по теплоте образования Mg_3N_2 вывел уравнение зависимости теплоты образования $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$ от температуры по уравнению



$$Q_p = -224240 - 3,54T - 5,0 \cdot 10^{-4}T^2.$$

Таблица 238

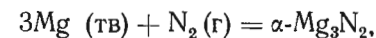
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Mg_3N_2 , кал/моль

$-\Delta H_{298}^0$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
<i>По реакции $3\text{Mg}(\text{тв}) + \text{N}_2(\text{г}) = \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{тв})$</i>				
119700	Растворение в 0,25-м. H_2SO_4	1912	Матиньон	[310]
115180	Растворение в HCl			
115090	» в воде	1932	Нейманн и др.	[311]
11600 ± 2000	Прямое измерение	1932	» » »	[312]
116000	То же	1934	» » »	[212]
110240 ± 275	$3\text{Mg}(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) = \text{Mg}_3\text{N}_2$	1941	Саузерд	[192]
110700	Взрывным методом	1958	Анин и др.	[313]
<i>Справочные данные</i>				
116000		1944	Ланге	[81]
118300 _{291°K}		1953—1954	—	[21]
110240				
115180	Для $\alpha = \text{Mg}_3\text{N}_2$	1952	Россини	[119]
115200		1937	Келли	[211]
		1949	Брицке	[123]

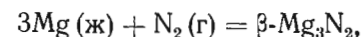
Изобарный потенциал образования Mg_3N_2 . Уравнение изобарного потенциала образования $\gamma\text{-Mg}_3\text{N}_2$ составил Саузерд [192]:

$$\Delta Z_T^0 = -224240 + 189,67T + 5,0 \cdot 10^{-4}T^2 + 8,13T \ln T.$$

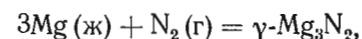
Пирсон [314] для изобарного потенциала образования дает следующие уравнения (точность их $\pm 3\%$):



$$\Delta Z_T^0 = -109600 + 47,41T, \quad (298-823^\circ\text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -115970 + 54,30T, \quad (823-1061^\circ\text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -115750 + 54,09T, \quad (1061-1300^\circ\text{K}).$$

Приняв для теплоемкости N_2 по табл. 12 (см. настоящий справочник, т. I, стр. 102) среднее значение в интервале 273—800°K $C_p = 7,25$ кал/град·моль, для теплоемкости Mg (тв) и $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$ уравнение Келли и для ΔH_{298}^0 образования нитрида

величину, рекомендуемую Россини (см. табл. 238), получаем для зависимости теплоты образования $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$ от температуры уравнение

$$Q_p = -110520 - 1,38T + 1,02 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,12 \cdot 10^5T^{-1}.$$

Приняв для ΔS_{298}^0 реакции $3\text{Mg (тв)} + \text{N}_2 (\text{г}) = \text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{тв})$ значение $-48,0$, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= -110520 + 3,18T \lg T - 10,2 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &+ 0,04 \cdot 10^5T^{-1} + 48,0T, \\ \Delta Z_{298}^0 &= -94772 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

По уравнению Келли [211] $\Delta Z_T^0 = -115180 + 48,3T$, $\Delta Z_{298}^0 = -100780 \text{ кал/моль}$, по 3-му закону $\Delta Z_T^0 = -110240 + 39,0T$, $\Delta Z_{298}^0 = -98640 \text{ кал/моль}$.

Термическая диссоциация Mg_3N_2 . Давление диссоциации Mg_3N_2 изучали Элгардус [315] и Лаффит с сотр. [316]. Их данные представлены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	664	670	675	727	805	825	845	867	1027	1040
$P, \text{ мм рт. ст.}$	2,2	2,0	2,2	2,7	5,5	6,3	7,8	9,9	57	67

§ 20. АЗОТНОКИСЛЫЙ МАГНИЙ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($M = 148,322$)

Теплоемкость $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Келли [95] дает следующие значения низкотемпературных теплоемкостей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$:

$T, ^\circ\text{K}$	10	25	50	100	150	200	298
C_p	(0,2)	(2,05)	6,92	16,8	22,97	27,27	33,92

Россини [119] для стандартной теплоемкости дает $C_{p, 298} = 33,94 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Шомат [317] вывел уравнение для теплоемкости $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в интервале $298-600^\circ\text{K}$:

$$C_p = 10,68 + 71,2 \cdot 10^{-3}T + 1,79 \cdot 10^5T^{-2}.$$

Энтальпия $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Энтальпия и энтропия $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (тв), по данным Келли [110], приведены в табл. 239.

Таблица 239
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (тв) [110]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град
350	1820	5,62	500	8150	20,58
400	3780	10,86	550	10570	25,19
450	5870	15,77	600	13120	29,62

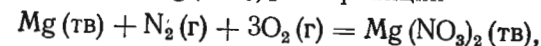
Значениям, приведенным в табл. 239, отвечает уравнение

$$\begin{aligned} H_T - H_{298,2} &= 10,68T + 35,60 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,79 \cdot 10^5T^{-1} - \\ &- 5748 (0,4\%; 298 - 600^\circ\text{K}). \end{aligned}$$

Шомат и Келли [318] вычислили стандартную энтропию $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $S_{298}^0 = 39,2 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, экстраполяция ниже $53,09^\circ\text{K}$ дает $S_{298}^0 = 4,09 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Указанное значение стандартной энтропии рекомендуется в современных справочниках.

Теплота и изобарный потенциал образования $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Юнг [319] растворением в 1-н. HCl определил теплоту образования $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по реакции



$$\Delta H_{298}^0 = -188770 \pm 310 \text{ кал/моль}.$$

Теплоты образования, рекомендуемые в справочниках (кал/моль): $\Delta H_{298}^0 = -188720$ [21]; $\Delta H_{298}^0 = -188720$ [119], $\Delta H_{298}^0 = -186770$ [123].

Россини [119] рекомендует следующее значение:

$$\Delta Z_{298}^0 = -140630 \text{ кал/моль}.$$

§ 21. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

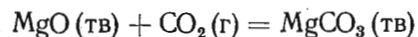
Восстановление MgO водородом

По старым данным [320—323], водяной пар при сравнительно невысокой температуре разлагается металлическим магнием.

Восстановление MgO углеродом

Паркинсон [324] и Кесслер [325] нашли, что металлический магний восстанавливает CO_2 до углерода при температуре

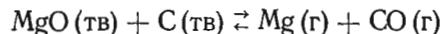
красного каления. Винклер [326] показал, что при медленном нагревании магния в токе CO_2 металл переходит в карбид с образованием CO . При повышении температуры до красного каления магний загорается, образуя MgO и C . При комнатной температуре [329] CO_2 адсорбируется магнием очень слабо. Заметная реакция появляется около 600°C . Уизи, Элиас и Мэй [330] подсчитали $\lg K_p$ при 800 и 1200°C для реакции



и определили его равным $-1,1$ и $-3,4$.

По данным Тиде и Бирнбруйера [387], углерод восстанавливает MgO . Франк и Уоллен [331] дали приблизительный расчет температуры для практического восстановления MgO углеродом при давлении 1 мм рт. ст.

Константа равновесия реакции



$$\Delta H_{290}^0 = 155440 \text{ кал/моль.}$$

определяется из парциального давления пара Mg и CO

$$K_p = 1/P_{\text{Mg}}P_{\text{CO}}$$

Тепловой баланс реакции при комнатной температуре вычислен по закону Гесса с помощью значений теплот образования известных для отдельных компонентов реакции $Q_{290} = 155440 \text{ кал}$. Так как при образовании 1 моля пара Mg образуется 1 моль CO , то общее давление $1 \text{ мм рт. ст.} = 0,0013157 \text{ ат}$ состоит из $P_{\text{общ}} = 0,036579 \text{ ат}$ (P_{Mg}) + $0,036579 \text{ ат}$ (P_{CO}) = $0,0013158 \text{ ат}$. Отсюда получается значение для K_p : $K_p = 1/0,036579^2$, тем самым $\lg K_p = 6,36368$.

Применяя приближенное уравнение по Улиху

$$\lg K_p = -\frac{Q_{p290}}{4,571T_x} + \frac{\Sigma S_{25}}{4,571},$$

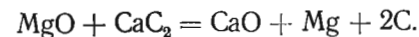
где

$$\Sigma S_{25} = [6,4 (S_{\text{MgO}}) + 1,36 (S_{\text{C}})] - [35,5 (S_{\text{Mg(г)}}) + 47,32 (S_{\text{CO}})],$$

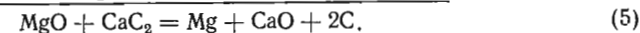
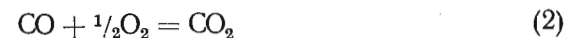
получаем для искомой температуры T_x , при которой $P = 1 \text{ мм рт. ст.}$:

$$T_x = \frac{155440}{4,571 \left(6,36368 + \frac{75,06}{4,571} \right)} = 1492^\circ\text{K} \quad (1219^\circ\text{C}).$$

Уаттс [328] нашел, что некоторые карбиды более энергично восстанавливают MgO , чем собственно углерод. Наиболее активными оказались карбиды железа, никеля и хрома, карбиды же кальция и стронция менее активны. Тем не менее большинство авторов изучало восстановление MgO карбидом кальция CaC_2 по реакции



Для выяснения термодинамики этой реакции Макулинский и Рубинштейн [332] представили ее как сумму следующим образом:



Для вычисления $\lg P_{\text{Mg}}$ в реакции (5) указанные авторы воспользовались следующими исходными данными. Взяты значения теплоемкостей и энтропии, данные Тредвеллом и Хартнагелем [333]. Изменение теплоемкости O_2 в интервале $1400-2400^\circ\text{C}$ представлено Теребези [334]:

$$C_{p_{\text{O}_2}} = 8,757 + 6,94 \cdot 10^{-3} (T - 1400^\circ\text{K}),$$

$$\Delta Z_1 = 185300 - 79,35T - 1,325 \cdot 10^{-4}T^2 + 3,58T \ln T.$$

Для расчета была принята температура 1400°K , так как выше, в интересующем нас интервале, нет переходов из одной модификации в другую. Убыль термодинамического потенциала реакций (2) и (3) была взята из справочника [335]. Для вычисления же убыли термодинамического потенциала реакции (4), пользуясь методом наименьших квадратов [332], представили экспериментальные данные Брюннера [336] в виде уравнения

$$\lg P_{\text{CO}} = \frac{1760}{T} + 0,036 \lg T - 4,2 \cdot 10^{-3}T + 2,35 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,6.$$

Искомое уравнение давления пара магния в реакции (5) связано с рассмотренными величинами следующей зависимостью:

$$\lg P_{\text{Mg}} = -\lg P_{\text{CO}} + \frac{\Delta Z_{(1)} - \Delta Z_{(2)} - \Delta Z_{(3)}}{4,57T}$$

После подстановки соответствующих величин Макулинский и Рубинштейн [332] пришли к уравнению

$$\lg P_{\text{Mg}} = \frac{32900}{T} + 4,16 \cdot 10^{-3}T - 0,65 \lg T - 2,29 \cdot 10^{-6}T^2 + 19,7.$$

Франк и Уоллен [331] с помощью уравнения Вант-Гоффа получили для средней температуры реакции 1200°С при применении экспериментально определенных значений $\lg K_p$ для этой реакции $\Delta H_{(5)}^0 = -36310$ кал/моль. Шнейдер и Хютт [337] для этой же реакции для средней температуры 1250°С вычислили $Q_p = 38500 \pm 2000$ кал/моль и нашли, что эта величина находится в хорошем соответствии с оценкой теплосбаланса на основании теплот образования и удельных теплоемкостей исходных и конечных продуктов: 39000 ± 5000 кал/моль. Из данных Мозера [338] они получили несколько большее значение: 42700 кал/моль.

Таблица 240

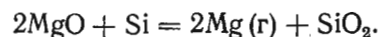
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ РАВНОВЕСНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРА МАГНИЯ

Температура, °С	Парциальное давление мм рт. ст.	
	[337]	[338]
1325	30,5	—
1275	17,4	5,5
1200	9,4	—
1125	4,9	1,0

Экстраполяция равновесного парциального давления пара магния приводит к результатам, приведенным в табл. 240.

Восстановление MgO кремнием

Пиджон и Кинг [339] изучали восстановление MgO по реакции



Так как в этой реакции давления паров SiO₂ и Si очень низки, а давление пара магния велико, то легкость восстановления MgO в основном связана с давлением пара магния, не считая имеющей место диффузии между твердыми реагентами. $P_{\text{Mg}} = 0,190$ мм рт. ст. при 1200°С и $0,380$ мм рт. ст. при 1400°С. Полученные Пиджоном и Кингом [339] данные для этой реакции представлены в табл. 241.

Тайц [340] провел сравнительный анализ различных процессов восстановления MgO. Для силикокарбидного процесса восстановления MgO по реакции

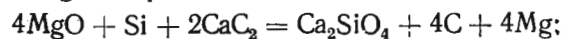


Таблица 241

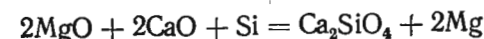
КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ MgO КРЕМНИЕМ

Температура		$P_{\text{Mg}}, \text{ ат}$	$K_p \cdot 10^4$	$\Delta H, \text{ кал/моль}$
°С	°К			
1050	1323	0,0065	0,433	100970
1100	1373	0,0120	1,722	100340
1150	1423	0,0250	6,250	99670
1200	1473	0,045	20,370	98990
1250	1523	0,080	61,915	98300

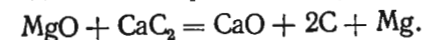
вычисленная из значений изобарных потенциалов участников реакции логарифмическая зависимость равновесного давления пара магния от температуры в пределах 1376—1700°К выражается уравнением

$$\lg P_{\text{Mg}}(\text{мм рт.ст.}) = 7,94 - 10120/T.$$

В табл. 242 для сравнения приведены вычисленные Тайцем [340] значения равновесного давления пара магния для этой реакции, а также для реакции



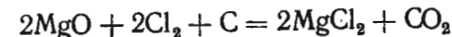
(CaO необходим для сдвига реакции вправо) и реакции



(карбидотермическое получение Mg) по литературным данным [341, 342].

Хлорирование MgO в присутствии угля

Берцелиус [343] и Бюсси [344] получили MgCl₂ пропуская хлор над смесью MgO и углерода в фарфоровой трубке. Щербачков и Распопина [345] нашли, что реакция



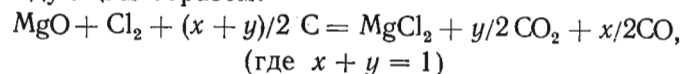
идет в пределах 200—300°С в направлении получения безводного хлористого магния.

Таблица 242

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА Mg

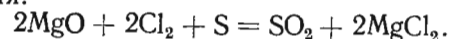
T, °С	$P_{\text{Mg}}, \text{ мм рт. ст.}, \text{ для процессов}$		
	$2\text{MgO} + 2\text{CaO} + \text{Si}$	$\text{MgO} + \text{CaC}_2$	$4\text{MgO} + \text{Si} + 2\text{CaC}_2$
1100	2,4	5,2	2,9
1200	10,8	14,2	12,0
1300	36,0	33,1	36,6
1400	102,0	71,0	78,0

Мукаиба и Иширак [346] изобразили эту реакцию в общем виде следующим образом:



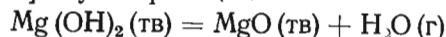
и определили ΔZ^0 этой реакции, равный $-42,91$, $-41,12$ и $-38,48$ ккал/моль при 850, 1000 и 1300°С соответственно.

Гольдшмидт [347] нашел, что между 200 и 500°С идет следующая реакция:



Действие H_2O на MgO

Джонсон [348] изучил реакцию



в интервале 308,1—444,1°К. Полученные им величины давления водяного пара приведены в табл. 243.

Таблица 243
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, мм рт. ст.

$T, ^\circ\text{C}$	P	$T, ^\circ\text{C}$	P	$T, ^\circ\text{C}$	P	$T, ^\circ\text{C}$	P
35	7,6	63	54,6	86	149,0	122	396,0
36	9,9	66	67,0	87	160,0	147	526,0
44	17,4	74	92,0	94	207,0	158	585,0
50	25,8	79	113,0	100	234,0	171	635,0
53	31,5	80	125,0	102	244,0		
62	48,6	85	131,0	118	355,0		

Берг и Рассонская [349] определяли термографическим методом давление диссоциации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на образцах, полученных разными способами. Их данные представлены в табл. 244.

Таблица 244
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ $\text{Mg}(\text{OH})_2$

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Способ получения образца	№ образца	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Способ получения образца
1	304	6	$\text{MgCl}_2 + \text{KOH}$	10	351	147	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (примесь)
2	306	7	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$				
3	316	13	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (примесь)	11	356	200	
4	322	20	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	12	359	255	—
5	324	22	$\text{MgCl}_2 + \text{KOH}$	13	367	452	—
6	325	26	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	14	375	748	—
7	336	56	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	15	395	3100	—
8	340	61	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	16	400	4400	—
9	346	107	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (примесь)	17	405	6400	—
				18	413	7800	—
				19	422	11500	—

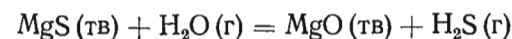
Образование полисульфидов Mg



Шпринг [350] наблюдал образование полисульфидов магния из смеси порошкообразной серы и магния при давлении в 6500 ат.

Окисление MgS водяным паром

Карлюк и Пиджон [197] изучали реакцию



$$\Delta Z_T^0 = -8070 + 1,03 T (\pm 300 \text{ кал}, 1180 - 1483^\circ\text{K})$$

Водяной пар вносили с током предварительно очищенного водорода. В отходящих газах определяли содержание H_2S .

Уизи, Элиас и Мэй [330] для этой же реакции определили $\lg K_p$ при 800, 1200 и 1500°С как 1,8; 1,2 и 0,9 соответственно. Данные Дьюинга и Ричардсона [351] для этой реакции в интервале 1000—1500°С представлены в табл. 245. Эти данные показывают, что для реакции $\text{MgS} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ изобарный потенциал существенно не изменяется с температурой; среднее значение ΔZ_T^0 можно принять -6000 ± 250 ккал/моль. Эти данные заметно отличаются от величин Карлюка и Пиджона [197]. Отсутствие надежных данных по энтропии MgS не дает возможности использовать для рассматриваемой реакции расчет по 3-му закону термодинамики. Пока рекомендуем следующее значение для этой реакции:

$$\Delta Z^0 = -6250 \pm 500 \text{ ккал/моль (1000 - 1500}^\circ\text{C)}.$$

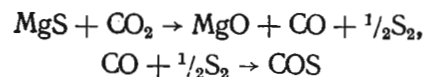
Таблица 245
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ $\text{MgS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{MgO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$	$P_{\text{H}_2\text{S}}, \text{атм}$	$\Delta Z_T^0, \text{ккал/моль}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$	$P_{\text{H}_2\text{S}}, \text{атм}$	$\Delta Z_T^0, \text{ккал/моль}$
994	0,02300	0,0330	-6050	1197	0,02289	0,0224	-5910
995	0,02266	0,0289	-6010	1402	0,02300	0,0190	-6150
1017	0,02242	0,0230	-5760	1495	0,02289	0,0168	-6170

Окисление MgS с помощью CO_2

Кретъен и Нильсон [352] изучали окисление MgS с помощью CO_2 при его давлении от 50 до 100 мм рт. ст. и 700°С.

Реакция



проходит уже при 660°

Хлорирование MgS

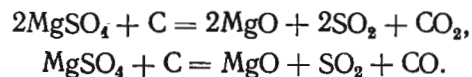
П. Курри [353] получил MgCl₂ пропусканием газообразного хлора над MgS.

Восстановление MgSO₄ углеродом

Гей-Люссак [354] нашел, что при нагревании смеси MgSO₄ и С получается смесь газов из одного объема СО₂ и двух объемов SO₂ и выделяется частично свободная сера, сернистого же магния при этом не получается.

Бертье [355] при температуре белого каления получил следы MgS.

Ризенфельд [356] считает, что восстановление MgSO₄ углеродом протекает по следующим уравнениям:

Восстановление MgSO₄ окисью углерода

По старым данным Штаммера [354], MgSO₄ не реагирует с СО при температуре красного каления. По исследованиям Рейхеля, наоборот, реакция имеет место и образуются MgO, CS₂ и СО₂. По более новым данным, реакция между MgSO₄ и СО имеет место; при этом состав конечных продуктов зависит от условий ведения процесса. Так, например, Будуар [358] в результате реакции получил MgO, СО₂ и SO₂. Завадский с сотр. [359] среди других продуктов получили свободную серу.

Взаимодействие MgSO₄ с SiO₂

По данным Маршала [360], очень тонкая смесь порошков SiO₂ и MgSO₄ реагирует выше 680°С с образованием MgSiO₃, SO₃, SO₂ и O₂, достигая равновесия при следующих общих давлениях:

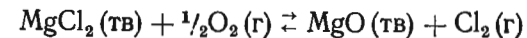
T, °C	700	800	902	960	990	1000	1010	1020	1030
P _{общ} , см рт. ст.	0,6	4,4	15,7	32,7	54,8	61,5	67,0	115,5	120

Как видно, давление разложения достигает 1 ат при 1012°С.

Окисление MgCl₂ кислородом

Тулъц [361] при нагревании MgCl₂ в атмосфере кислорода наблюдал образование MgO.

Из стандартных теплот образования MgO и MgCl₂ следует, что реакция



протекает слева направо эндотермически. Мольденгауэр [362] и Лашенко [269] нашли для этой реакции тепловой эффект — 7700 и 7310 кал/моль соответственно.

Мольденгауэр [362] определил константу равновесия этой реакции статическим методом: $K_c = C_{\text{Cl}_2} / C_{\text{O}_2}^{1/2}$ (C_{Cl₂} и C_{O₂} в объемных процентах).

T, °K	550	650	700
K _c	17,4	25,3	29,5

а также средние значения:

$$K_p = P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

При 621 и 665°С K_p равно 2,18 и 2,59 соответственно. Определенная динамическим методом K_p = 3,18 при 665°С.

Статическим методом Хиршкинд [363] получил как при воздействии Cl₂ на MgO, так и O₂ на MgCl₂ или одновременным воздействием Cl₂ и O₂ на равномолекулярную смесь MgO и MgCl₂ следующие средние значения константы равновесия:

T, °C	621	665	700	764
K _p	2,53 (2,29)	2,97 (2,65)	(2,95)	3,4

В скобках указаны значения K_p, пересчитанные из данных Мольденгауэра по K_c.

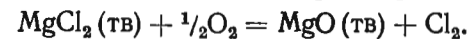
Значения K_p, определенные Сано [364] динамическим методом, следующие:

T, °C	592	632	652	670
K _p	1,99	2,32	2,50	2,73

и

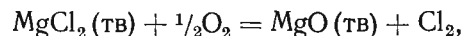
$$\lg K_p = -\frac{1413}{T} + 1,93.$$

Данные Тредвелла и Аммана [365] для реакции



t, °C	547	647	650	650	654	673	681
K _p	1,73	3,14	2,88	2,70	3,26	3,20	4,80

Данные всех авторов удовлетворительно согласуются и охватываются уравнением, составленным Фихте [185]:



$$\Delta H_T^0 = 10840 - 3,89T + 0,11 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,90 \cdot 10^5T^{-1},$$

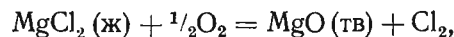
$$\Delta Z_T^0 = 10840 + 8,98T \lg T - 0,11 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,45 \cdot 10^5T^{-1} - 40,37T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 5270 \text{ кал/моль.}$$

Тредвелл и Амман [365] для своих данных дают уравнение

$$\lg K_p = -\frac{1396}{T} + 1,89.$$

Из измерений K_p и молярных теплоемкостей участников реакции при постоянном давлении Сано [364] составил уравнение изобарного потенциала реакции с жидким MgCl_2 :



$$\Delta Z_T^0 = 9660 + 3,78T \ln T - 0,0325T^2 - 37,87T,$$

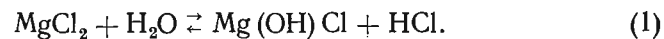
$$\Delta Z_{298}^0 = 4765 \text{ кал/моль.}$$

Это уравнение плохо согласуется с результатами расчета изобарного потенциала образования $\text{MgCl}_2(\text{ж})$ из данных для э. д. с. Лоренца и Вельде, Тредвелла, Аммана и Цуррера и др. (см. стр. 189—192).

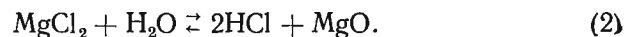
Окисление MgCl_2 водяным паром

Першке и Чуфаров [366] получили HCl и MgO при воздействии H_2O на MgCl_2 . По данным патентной литературы [367], $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сначала обезвоживаются в вакууме при температуре не выше 170°C , затем обрабатывается перегретым паром при 450°C для получения MgO и HCl .

Мольденгауэр [368] изучал реакцию окисления MgCl_2 водяным паром и нашел, что содержание HCl максимально в интервале $300\text{—}350^\circ\text{C}$. В интервале $350\text{—}505^\circ\text{C}$ образуется $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ по реакции



Между 500 и 510°C $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ разлагается. При более высоких температурах устанавливается равновесие:



Кривая между 200 и 350°C ненадежна вследствие продолжительности времени достижения равновесия. Константа равновесия реакция (1) $K_p = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ при 400 и 500°C равна $1,64$ и $1,01$ соответственно.

Константа равновесия реакции (2) $K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 530 , 600 и 700°C равна соответственно $0,786$; $2,24$ и $8,40$.

Сано [126] изучал равновесие реакции (2) статическим методом при $525\text{—}621^\circ\text{C}$:

$t, ^\circ\text{C}$	523	533	569	592	621
K_p	0,805	0,895	1,48	2,03	2,76

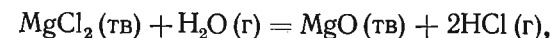
и предложил для нее уравнения:

$$\Delta H_T^0 = 21235 - 3,57T + 0,0325T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = 21235 + 3,57T \ln T - 0,0325T^2 - 49,846T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 11713 \text{ кал/моль.}$$

Результаты Мольденгауэра и Сано хорошо охватываются уравнением, которое составил Фихте [185]:



$$\Delta H_T^0 = 23660 - 1,64T - 0,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,04 \cdot 10^5T^{-1},$$

$$\Delta Z_T^0 = 23660 + 3,78T \lg T + 0,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^5T^{-1} - 40,47T.$$

Следует предпочесть уравнение Фихте.

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ§ 22. НИКЕЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 58,71$)Кристаллическая структура, плотность,
температура плавления, поверхностное натяжение

Кристаллическая структура никеля. В последних работах [1, 2] указывается, что никель имеет одну аллотропическую форму — кубическую, гранецентрированную с параметром $a = 3,5168 \text{ \AA}$, устойчивую до температуры плавления [2]. В более ранних работах [3] указывается на наличие у никеля двух аллотропических форм: α - и β -Ni.

Наиболее хорошо изучен β -Ni, имеющий кубическую гранецентрированную ячейку Sck ; пространственная группа oh^5 . α -Ni [3] имеет гексагональную решетку H ; пространственная группа D_{6h} .

Плотность. Для большинства разновидностей технического никеля плотность лежит в пределах $8,7\text{--}8,84 \text{ г/см}^3$.

Для никеля чистотой 99,99% в литом состоянии плотность равна $8,907 \text{ г/см}^3$, а в деформированном $8,901 \text{ г/см}^3$ [4]. Полученный в высокочастотной вакуумной печи никель чистотой 99,92% при 20°C имел плотность $8,926 \text{ г/см}^3$ [5]. Плотность жидкого никеля определялась в работе [6]. Для опытов применялся никель с общим содержанием примесей 0,15%. Температурная зависимость удельного объема жидкого никеля:

$$V_{Ni} = 0,1290 + 18,4 \cdot 10^{-6} (T_{пл} - 1727^\circ\text{K}).$$

Значение плотности жидкого никеля при 1500°C , рекомендуемое в работе [7], $7,764 \text{ г/см}^3$.

Термическое расширение никеля. Коэффициент линейного расширения тем больше, чем выше чистота металла.

Для никеля чистотой 99,1% при повышенных температурах коэффициент линейного расширения приведен в табл. 246 и 247 [9, 10].

Таблица 246
КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ
НИКЕЛЯ

Температура $^\circ\text{C}$	Средний коэффициент $\alpha \cdot 10^6$	Температура $^\circ\text{C}$	Средний коэффициент $\alpha \cdot 10^6$
25—100	13,3	300—350	17,2
25—300	14,4	350—400	16,4
25—600	15,5	400—500	15,9
25—900	16,3	500—600	16,9
100—200	14,4	600—700	17,1
200—300	15,4	700—800	17,7
		800—900	18,6

Таблица 247
КОЭФФИЦИЕНТ
ЛИНЕЙНОГО
РАСШИРЕНИЯ НИКЕЛЯ
ЧИСТОТОЙ 99,98% [4]

Температура $^\circ\text{C}$	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$
0	13,5
300	16,6
370	26,0
390	15,0
400	17,6
600	17,8

Никель чистотой 99,8% при низких температурах (-195°C до 0°) не обнаружил каких-либо аномалий в изменении линейных размеров с температурой [11].

Температура плавления никеля. Большинство авторов определяет температуру плавления никеля равной 1452°C [11—19]. В ряде исследований температура плавления никеля высокой чистоты установлена равной 1454 [4] и 1455°C [20, 35].

Температура превращения никеля. В никеле при повышенных температурах наблюдается магнитное превращение — никель из магнитного переходит в немагнитную форму. Значения температур, при которых наблюдается этот переход, по определениям различных авторов сведены в табл. 248.

Таблица 248
ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ НИКЕЛЯ Ni магнитный \leftrightarrow Ni немагнитный

Температура		Метод	Год	Автор	Литературный источник
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$				
300	573	Непосредственно	1939	Ле Клерк	[21]
324	597	Электронной бомбардировкой	1927	Клинхарт	[59]
340	613	По методу Робертс Аустина	1909	Жуков	[22]
352	625	По кривым охлаждения	1913	Вернер	[23]
353	626	Магнитометрически	1910	Хонда	[24]
353	626	—	1929	Лапп	[55]

Продолжение табл. 248

Температура		Метод	Год	Автор	Литературный источник
°С	°К				
353	626	—	1949	Келли	[25]
353	626	—	1934	Аренс	[127]
354	627	—	1934	Грев	[126]
354	627	—	1936	Мозер	[128]
355	628	По э. д. с.	1913	Вернер	[23]
357	630	Магнитокалометрически		Вайс, Пьер, Форрер	[27]
357	630	—	1956	Стэлл и Синке	[28]
357	630,2	Магнитометрически	1958	Валентинер	[119]
357	630,4	—	1955	Краус, Варнке	[120]
358	631	—	1938	Сикис, Вилькинсон	[129]
358	631	Изменение коэффициента электросопротивления от температуры (для пленок никеля)	1958	Коломбани, Гуро	[29]
360	633	—	1952	Брода	[20]
360,8	634	По методу Робертс — дустина	1910	Байков	[30]

Поверхностное натяжение и вязкость никеля. Поверхностное натяжение никеля определялось методом максимального давления в газовом пузырьке в среде гелия и водорода [31]. Установлено, что поверхностное натяжение σ никеля при 1550°С равно 1735 *дин/см*:

$$\sigma = 1760 - 0,38(t - 1500).$$

Установлено, что кислород сильно снижает поверхностное натяжение никеля от 1720 *эрг/см²* при 0,07% (атомн.) до примерно 850 *эрг/см²* при 0,5% (атомн.) кислорода.

Давление насыщенного пара никеля и температура кипения

Давление насыщенного пара металлического никеля измеряли ряд исследователей, однако данные, полученные Руффом и Бирманном [8], Лэнгмюром [36], Векшинским и Проновым [40], а также Джонстоном и Маршаллом [37], не могут считаться удовлетворительными по ряду причин, связанных с качеством эксперимента.

Последние данные, полученные Ан. Н. Несмеяновым и Дё Дык Маном [38, 39], являются более надежными и приводятся в табл. 249 и 250.

Таблица 249
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА
ТВЕРДОГО НИКЕЛЯ [38]

Температура °С	Давление $\times 10^{-5}$ мм рт. ст.	Температура °С	Давление $\times 10^{-5}$ мм рт. ст.
1130	6,353	1123	52,13
1210	26,40	1202	227,1
1264	84,45	1251	372,2
1139	29,28	1120	260,2
1205	90,58	1204	1157
1266	409,1	1252	2275

Таблица 250
ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТВЕРДОГО
НИКЕЛЯ [39]

Температура °С	Давление $\times 10^{-3}$ мм рт. ст.	Температура °С	Давление $\times 10^{-3}$ мм рт. ст.
1047	1,64	1170	23,3
1092	3,68	1205	46,9
1098	3,54	1210	46,2
1128	9,80	1252	117
1138	10,6	1277	173
1166	20,4		

Из указанных экспериментальных значений давления насыщенного пара было получено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 11,396 - \frac{18881}{T}.$$

Несмеянов [34] приводит уравнения давления пара твердого и жидкого никеля

$$\lg P_{\text{Ni(тв)}} (\text{мм рт. ст.}) = -10,94190 - \frac{16193,89}{T} -$$

$$-0,00176813T + 7,29936 \lg T,$$

$$\lg P_{\text{Ni(ж)}} (\text{мм рт. ст.}) = 30,68264 - \frac{19678,72}{T} +$$

$$+0,00038500T - 6,08393 \lg T.$$

Полученные по этим уравнениям значения давления пара никеля при 800—2400°К приведены в табл. 251.

Давления пара никеля, по Стеллу [41], приведены в табл. 252.

Рядом авторов выведены различные уравнения зависимости давления паров никеля от температуры:

$$\lg P_{\text{Ni}} = -\frac{18000}{T} + 8,26 \text{ мм рт. ст.} [42],$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{21030}{T} + 9,689 [43].$$

Таблица 251

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИКЕЛЯ
ВЫЧИСЛЕННОЕ ПО УРАВНЕНИЯМ
НЕСМЕЯНОВА [34]

Температура, °К	Давление мм рт. ст.	Температура, °К	Давление мм рт. ст.
Твердый		Жидкий	
900	$1,07 \cdot 10^{-9}$	1800	4,39
1000	$9,36 \cdot 10^{-8}$	1900	12,9
1100	$3,62 \cdot 10^{-6}$	2000	33,9
1200	$7,58 \cdot 10^{-5}$	2100	81,1
1300	$1,62 \cdot 10^{-3}$	2200	178
1400	$8,73 \cdot 10^{-3}$	2300	364
1500	$5,75 \cdot 10^{-2}$	2400	697
1600	$3,01 \cdot 10^{-1}$		
1700	1,27		

Таблица 252

ДАВЛЕНИЕ ПАРА
ЖИДКОГО НИКЕЛЯ

Температура, °С	Давление мм рт. ст.
1810	1
1979	5
2057	10
2143	20
2234	40
2289	60
2364	100
2473	200
2603	400
2732	760

Температура кипения никеля. В ранних работах Руффа и Бирманна [8] указывается температура кипения металлического никеля при 30 мм рт. ст. 2341°С, Кубашевский и Эванс [44], Стэлл и Синке [28] определили температуру кипения никеля при атмосферном давлении равной 2837°С. По данным Славинского [4] и Брода [20], она составляет 2990 и 3080°С соответственно.

**Теплоемкость, теплоты плавления,
превращения, испарения**

Теплоемкость твердого никеля. Значения истинной и средней теплоемкостей никеля по данным различных авторов приведены в табл. 253—257. Кубашевский и Эванс [44] на основании данных, рекомендованных Келли [45] и Кубашевским [46], предлагают следующие уравнения теплоемкостей для твердого никеля в различных интервалах температур:

для α -Ni

$$C_p = 6,10 - 2,49 \cdot 10^{-3}T + 10,44 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (300 - 615^\circ\text{K})$$

для β -Ni

$$C_p = 5,90 + 2,05T \cdot 10^{-3}, \quad (670 - 1455^\circ\text{K})$$

Таблица 253

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ

Температура °С	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		
-258,15	—	0,04646	Эйкен и Верт	[52]
-255,50	—	0,05577*		
-255,14	—	0,06260		
-251,09	—	0,09700		
-250,90	—	0,09170*		
-248,6	—	0,1255*		
-248,0	—	0,1430		
-246,0	—	0,1659*		
-245,2	—	0,1929		
-242,45	—	0,2506*		
-241,9	—	0,2572		
-240,95	—	0,2819*		
-238,65	—	0,3530		
-235,5	—	0,4637		
-232,27	—	0,5637		
-226,1	—	0,8440		
-217,8	—	1,250		
-216,07	—	1,325		
-205,3	0,0319	1,87		
-201,44	—	2,12		
-201,24	—	2,135		
-198,47	—	2,188		
-191,39	—	2,61		
-191,12	—	2,60		
-190,9	—	2,536		
-190,76	—	2,57		
-188,3	—	2,638		
-188,2	—	2,649		
-185,8	—	2,715		
-180,25	—	2,953		
-177,9	0,0532	3,12		
-175	0,055	3,228		
-169,2	—	3,395		
-167,1	0,0591	3,47		
-158,87	—	3,722		
-149,24	—	4,000		
-139,82	—	4,272		
-133,88	—	4,402*		
-131,49	—	4,467		
-128,8	—	4,513		
-123,24	—	4,646		
-113,29	—	4,827		
-104,46	—	4,975		
-101,44	—	5,005*		
			Родебуш и Михалек	[53]
			Симон и Руэмани	[54]
			Эйкен и Верт	[52]
			Симон и Руэмани	[54]
			Эйкен и Верт	[52]
			Симон, Руэмани	[54]
			Эйкен и Верт	[52]
			Родебуш и Михалек	[53]
			Лапп	[55]
			Эйкен и Верт	[52]
			Родебуш, Михалек	[53]
			Эйкен и Верт	[52]

* Данные относятся к закаленному никелю, остальные данные — к отожженному никелю.

Продолжение табл. 253

Температура °C	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град		
—100	—	4,79	Шюбель	[56]
— 97,97	—	5,053*	Эйкен и Верт	[52]
— 94,71	—	5,103		
— 87,63	—	5,205		
— 84,69	—	5,232*		
— 78,39	—	5,330		
— 73	—	5,29		
— 73	—	5,51	Лапп	[55]
— 69,9	0,0942	5,53	Родебуш, Михалек	[53]
— 69,15	—	5,432	Эйкен и Верт	[52]
— 23	—	5,87	Лапп	[55]
— 23	—	6,02	Грев	[126]
0	—	6,06	Шюбель	[56]
10	0,1062	6,222	Лапп	[55]
18	0,1064	6,24	Егер, Диссельхорт	[57]
20	0,1060	6,22	Валентинер	[119]
27	—	6,25	Лапп	[55]
27	—	6,34	Грев	[126]
27	—	6,26	Аренс	[127]
50	0,1080	6,34	Шюбель	[56]
77	—	6,51	Лапп	[55]
77	—	6,60	Грев	[126]
77	—	6,52	Аренс	[127]
77	—	6,46	Мозер	[128]
100	0,1159	6,80	Егер, Диссельхорт	[57]
100	0,1173	6,65	Шюбель	[56]
100	0,111	6,51	Умино	[58]
100	0,1113	6,53	Валентинер	[119]
116	0,114	6,69	Лапп	[55]
127	—	6,75		
127	—	6,86	Грев	[126]
127	—	6,84	Аренс	[127]
127	—	6,69	Мозер	[128]
127	—	6,78	Сикис, Вилькинсон	[129]
160	0,1177	6,91	Валентинер	[119]
177	—	7,18	Клинхарт	[59]
177	—	7,05	Лапп	[55]
177	—	7,14	Грев	[126]
177	—	7,14	Аренс	[127]
177	—	7,04	Мозер	[128]
177	—	7,07	Сикис, Вилькинсон	[129]
177	0,1198	7,02	Краус, Варнке	[120]
190	0,1208	7,08		
200	0,1220	7,16		
200	0,1237	7,26		
200	0,116	6,81	Шюбель	[56]
210	0,1232	7,24	Умино	[58]
220	0,1245	7,31	Краус, Варнке	[120]

Продолжение табл. 253

Температура °C	Теплоемкость		Автор	Литературный источник		
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град				
220	0,1251	7,36	Валентинер	[119]		
227	—	7,55	Клинхарт	[59]		
227	—	7,42	Лапп	[55]		
227	—	7,49	Грев	[126]		
227	—	7,54	Аренс	[127]		
227	—	7,38	Мозер	[128]		
227	—	7,38	Сикис, Вилькинсон	[129]		
227	—	7,36				
230	0,1259	7,39	Краус, Варнке	[120]		
240	0,1276	7,49				
250	0,1292	7,58				
260	0,1308	7,66				
270	0,1323	7,77				
277	—	7,98			Клинхарт	[59]
277	—	7,88			Лапп	[55]
277	—	7,90	Грев	[126]		
277	—	8,00	Аренс	[127]		
277	—	7,78	Мозер	[128]		
277	—	7,82	Сикис, Вилькинсон	[129]		
277	—	7,83				
280	0,1338	7,85	Краус, Варнке	[120]		
290	0,1353	7,95				
300	0,1368	8,02				
300	0,1320	7,75	Шюбель	[56]		
300	0,1358	7,96	Валентинер	[119]		
300	0,122	7,16	Умино	[58]		
303	0,1391	8,16	Лапп	[55]		
310	0,1384	8,13	Краус, Варнке	[120]		
320	0,1401	8,21				
320	0,1395	8,18	Валентинер	[119]		
327	0,1490	8,74	Клинхарт	[59]		
327	—	8,45	Лапп	[55]		
327	—	8,58	Грев	[126]		
327	—	8,74	Аренс	[127]		
327	—	8,28	Мозер	[128]		
327	—	8,34	Сикис, Вилькинсон	[129]		
327	—	8,30				
330	0,1421	8,35	Краус, Варнке	[120]		
337	—	8,04			Клинхарт	[59]
337	—	8,67			Лапп	[55]
337	—	8,79	Грев	[126]		
337	—	8,94	Аренс	[127]		
337	—	8,43	Мозер	[128]		
337	—	8,49	Сикис, Вилькинсон	[129]		
337	—	8,44				
340	0,1448	8,50	Краус, Варнке	[120]		
340	0,1443	8,48			Валентинер	[119]
345	0,1467	8,61			Краус, Варнке	[120]

Продолжение табл. 253

Температура °С	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		
347	—	7,72	Клинхарт	[59]
347	—	8,95	Лапп	[55]
347	—	9,05	Грев	[126]
347	—	9,18	Аренс	[127]
347	—	8,62	Мозер	[128]
347	—	8,69	Сикис, Вилькинсон	[129]
347	—	8,66	Краус, Варнке	[120]
349	—	9,04	Лапп	[55]
349	—	9,12	Грев	[126]
349	—	9,24	Аренс	[127]
349	—	8,66	Мозер	[128]
349	—	8,74	Сикис, Вилькинсон	[129]
349	—	8,74	Краус, Варнке	[120]
350	0,1483	8,71	Валентинер	[119]
350	0,1496	8,78	Краус, Варнке	[120]
351	—	9,13	Лапп	[55]
351	—	9,18	Грев	[126]
351	—	9,29	Аренс	[127]
351	—	8,70	Мозер	[128]
351	—	8,80	Сикис, Вилькинсон	[129]
351	—	8,83	Краус, Варнке	[120]
352	0,1512	8,89	Лапп	[55]
353	0,1577	9,26	Грев	[126]
353	—	9,25	Аренс	[127]
353	—	9,35	Мозер	[128]
353	—	8,87	Сикис, Вилькинсон	[129]
353	—	8,89	Краус, Варнке	[120]
353	—	8,94	Лапп	[55]
354	0,1534	9,02	Грев	[126]
354,5	0,145	8,51	Аренс	[127]
355	—	9,05	Мозер	[128]
355	—	8,60	Сикис, Вилькинсон	[129]
355	—	9,10	Краус, Варнке	[120]
356	0,1567	9,11	Лапп	[55]
357	—	7,80	Грев	[126]
357	—	8,70	Аренс	[127]
357	—	8,46	Мозер	[128]
357	—	8,22	Сикис, Вилькинсон	[129]
357	—	9,28	Краус, Варнке	[120]
357	—	9,38	Лапп	[55]
357,2	0,1598 (макс.)	9,39	Грев	[126]
358	0,1558	9,05	Аренс	[127]
360	0,1420	8,34	Краус, Варнке	[120]
360,5	0,1252	7,35	Лапп	[55]
362	0,1378	8,09	Краус, Варнке	[120]
362	—	7,42	Лапп	[55]
362	—	8,25	Грев	[126]
362	—	8,24	Аренс	[127]

Продолжение табл. 253

Температура °С	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г-атом·град		
362	—	7,93	Мозер	[128]
362	—	8,04	Сикис, Вилькинсон	[129]
362	—	8,09	Краус, Варнке	[120]
365	0,1347	7,91	Лапп	[55]
367	—	7,43	Грев	[126]
367	—	7,98	Аренс	[127]
367	—	8,13	Мозер	[128]
367	—	7,72	Сикис, Вилькинсон	[129]
367	—	7,87	Краус, Варнке	[120]
367	—	7,82	Краус, Варнке	[120]
370	0,1318	7,74	Лапп	[55]
372	—	7,44	Грев	[126]
372	—	7,82	Аренс	[127]
372	—	8,05	Мозер	[128]
372	—	7,58	Сикис, Вилькинсон	[129]
372	—	7,70	Краус, Варнке	[120]
375	0,1303	7,65	Клинхарт	[59]
377	—	7,31	Лапп	[55]
377	—	7,44	Грев	[126]
377	—	7,70	Аренс	[127]
377	—	8,00	Мозер	[128]
377	—	7,48	Сикис, Вилькинсон	[129]
377	—	7,62	Краус, Варнке	[120]
377	—	7,62	Умино	[58]
380	0,1291	7,59	Клинхарт	[59]
390	0,1275	7,49	Шюбель	[56]
390	0,131	7,69	Краус, Варнке	[120]
400	0,1253	7,35	Лапп	[55]
400	0,1245	7,30	Грев	[126]
400	0,1267	7,44	Аренс	[127]
420	0,1262	7,42	Мозер	[128]
427	—	7,35	Сикис, Вилькинсон	[129]
427	—	7,50	Краус, Варнке	[120]
427	—	7,60	Клинхарт	[59]
427	—	7,84	Лапп	[55]
427	—	7,32	Грев	[126]
427	—	7,37	Аренс	[127]
427	—	7,39	Мозер	[128]
440	0,1258	7,39	Сикис, Вилькинсон	[129]
460	0,1256	7,38	Краус, Варнке	[120]
460	0,1288	7,56	Лапп	[55]
477	—	7,42	Клинхарт	[59]
477	—	7,31	Мозер	[128]
477	—	7,37	Сикис, Вилькинсон	[129]
477	—	7,37	Краус, Варнке	[120]
480	0,1256	7,38	Лапп	[55]
500	0,1260	7,40	Грев	[126]

Продолжение табл. 253

Температура °C	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град		
500	0,1270	7,45	Клинхарт	[59]
500	0,134	7,86	Умино	[58]
500	0,1255	7,37	Шюбель	[56]
527	—	7,51	Клинхарт	[59]
527	—	7,33	Мозер	[128]
527	—	7,48	Сикис, Вилькинсон	[129]
527	—	7,89	Перзоз	[130]
527	—	7,44	} Краус, Варнке	[120]
550	0,1267	7,44		
577	—	7,68	Клинхарт	[59]
577	—	7,36	Мозер	[[128]
577	—	7,66	Сикис, Вилькинсон	[129]
577	—	7,98	Перзоз	[130]
577	—	7,55	} Краус, Варнке	[120]
600	0,1294	7,60		
600	0,1260	7,40	Шюбель	[56]
600	0,1325	7,78	Клинхарт	[59]
600	0,123	7,21	Умино	[58]
627	—	7,88	Клинхарт	[59]
627	—	8,06	Перзоз	[130]
627	—	7,65	} Краус, Варнке	[120]
650	0,1311	7,71		
677	—	8,06	Клинхарт	[59]
677	—	8,15	Перзоз	[130]
677	—	7,75	} Краус, Варнке	[120]
700	0,1328	7,80		
700	0,1385	8,13	Клинхарт	[59]
700	0,124	7,28	Умино	[58]
727	—	8,17	Клинхарт	[59]
727	—	8,23	Перзоз	[130]
727	—	7,85	Краус, Варнке	[120]

Продолжение табл. 253

Температура °C	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г · град	атомная кал/г-атом · град		
750	0,1346	7,91	} Краус, Варнке	[120]
800	0,1363	8,02		
800	0,1413	8,29	Клинхарт	[59]
800	0,1484	8,71	Пионшон	[60]
800	0,126	7,39	Умино	[58]
827	—	8,40	Перзоз	[130]
827	—	8,05	} Краус, Варнке	[120]
850	0,1380	8,10		
877	—	8,49	Перзоз	[130]
877	—	8,15	} Краус, Варнке	[120]
900	0,1397	8,20		
900	0,130	7,63	Умино	[58]
927	—	8,57	Перзоз	[130]
927	—	8,25	} Краус, Варнке	[120]
950	0,1415	8,31		
977	—	8,66	Перзоз	[130]
977	—	8,37	} Краус, Варнке	[120]
1000	0,1436	8,44		
1000	0,1607	9,43	Пионшон	[60]
1000	0,132	7,74	Умино	[58]
1027	—	8,50	} Краус, Варнке	[120]
1050	0,1460	8,59		
1100	0,134	7,86	Умино	[58]
1127	—	8,84	} Краус, Варнке	[120]
1150	0,1525	8,96		
1200	0,136	7,98	} Умино	[58]
1300	0,139	8,16		
1400	0,142	8,33		
1500	0,181	10,62		
1550	0,181	10,62		
1630	0,181	10,62		

Таблица 254

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [28]

t, °C	T, °K	Теплоемкость C _p , кал/г·атом·град
25	298	6,23
27	300	6,24
127	400	6,76
227	500	7,47
327	600	8,37
427	700	7,35
527	800	7,44
627	900	7,62
727	1000	7,80
827	1100	7,98
927	1200	8,16
1027	1300	8,34
1127	1400	8,52
1227	1500	8,70
1327	1600	8,88
1427	1700	9,06

Таблица 255

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [28]

t, °C	T, °K	Теплоемкость C _p , кал/г·атом·град	t, °C	T, °K	Теплоемкость C _p , кал/г·атом·град
25	298	5,58	1427	1700	5,66
27	300	5,58	1527	1800	5,62
127	400	5,70	1627	1900	5,59
227	500	5,83	1727	2000	5,56
327	600	5,91	1827	2100	5,53
427	700	5,96	1927	2200	5,50
527	800	5,97	2027	2300	5,47
627	900	5,96	2127	2400	5,45
727	1000	5,94	2227	2500	5,43
827	1100	5,90	2327	2600	5,41
927	1200	5,86	2427	2700	5,40
1127	1400	5,78	2527	2800	5,38
1227	1500	5,74	2627	2900	5,37
1327	1600	5,70	2727	3000	5,36

Таблица 256

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ

T, °K	Литературный источник		T, °K	Литературный источник	
	[49]	[51]		[49]	[51]
10	0,01	0,02	150	4,64	4,61
25	0,13	0,14	200	5,38	5,37
50	0,99	0,96	298	6,16	6,23
100	3,24	3,26	По 3-му закону	7,12±0,05	7,14±0,02

Ланге [47], используя данные работы Фрика и Вайтбректа [48], рекомендует уравнения:

для α-Ni

$$C_p = 3,22 + 8,1 \cdot 10^{-3}T + 0,75 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (\text{от } 273 \text{ до } 630^\circ \text{K});$$

для β-Ni

$$C_p = 7,08 + 1,34 \cdot 10^{-3}T - 3,0 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \quad (\text{от } 630 \text{ до } 1473^\circ \text{K}).$$

Таблица 257

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛЯ

Пределы температуры, °C		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом·град		
15	350	0,1186	6,96	Тилден	[62]
15	650	0,1186	6,96		
18	300	0,1190	6,98		
18	300	0,1192	6,99	Шюбель	[56]
18	356	0,1224	7,18		
18	380	0,1250	7,34		
18	418	0,1255	7,36	Эйкен, Верт	[52]
18	419	0,1253	7,35		
18	500	0,1253	7,35		
18	630	0,1247	7,32	Умино	[58]
18	631,3	0,1254	7,36		
20	100	0,1079	6,33		
20	200	0,1107	6,49	Умино	[58]
20	300	0,1134	6,65		
20	390	0,1173	6,88		
20	500	0,1203	7,06	Умино	[58]
20	600	0,1216	7,13		
20	700	0,1218	7,15		
20	800	0,1220	7,16	Умино	[58]
20	900	0,1228	7,21		
20	1000	0,1243	7,29		
20	1100	0,1251	7,34	Умино	[58]
20	1200	0,1265	7,42		
20	1250	0,1275	7,51		
20	1300	0,1289	7,56	Умино	[58]
20	1400	0,1289	7,56		
20	1500	0,1783	10,46		
20	1556	0,1783	10,46	Умино	[58]
20	1630	0,1783	10,46		
197	247,7	0,1316	7,72		
247,7	295	0,1343	7,88	Умино	[58]
295	318,3	0,1457	8,55		
318	350	0,1457	8,55		
350	361	0,1491	8,75	Умино	[58]
361	375,6	0,1527	8,96		
375	400	0,1259	7,39		
400	423	0,1297	7,61	Умино	[58]
423	445,4	0,1261	7,40		
445,4	474,8	0,1290	7,57		
474,8	500,2	0,1330	7,80	Умино	[58]
500,2	548,8	0,1315	7,72		
548,8	599,2	0,1326	7,78		
599,3	648,4	0,1344	7,89	Умино	[58]
648,4	705,2	0,1391	8,16		
705,2	751,6	0,1526	8,95		
751,6	799,6	0,1445	8,48		

Келли [25] рекомендует уравнения:
для α -Ni

$$C_p = 4,06 + 7,04 \cdot 10^{-3}T, \quad (298 - 633^\circ \text{K}).$$

для β -Ni

$$C_p = 6,00 + 1,80 \cdot 10^{-3}T, \quad (633 - 1725^\circ \text{K});$$

Брицке и Капустинский [49] приводят следующие уравнения для расчета теплоемкостей твердого никеля:
для α -Ni

$$C_p = 4,26 + 6,40 \cdot 10^{-3}T, \quad (273 - 626^\circ \text{K});$$

для β -Ni

$$C_p = 6,99 + 0,905 \cdot 10^{-3}T, \quad (626 - 1725^\circ \text{K}).$$

По Славинскому [4], средняя удельная теплоемкость никеля при температуре выше точки Кюри определяется по уравнению $C_p = 0,119 + 29,2 \cdot 10^{-6} T \text{ кал/г} \cdot \text{град}$.

Теплоемкость жидкого никеля. На основании значений энтальпии, измеренной Уайтом [50], Ланге [47], Брицке и Капустинский [49] приводят значения теплоемкости для жидкого никеля $C_p = 8,55 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ (1725—1903°K); Кубашевский и Эванс [44] и Стэлл и Синке [28] рекомендуют $C_p = 9,2 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$ (1728—3000°K).

Теплоемкость газообразного никеля. Для газообразного никеля Келли [51] при 298°K приводит значение $C_p = 5,58 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$.

Значения теплоемкости никеля, по Брицке и Капустинскому [49] и Келли и Кингу [51], представлены в табл. 256.

В табл. 258 приведены значения теплот плавления никеля по данным различных исследователей.

Величину $L_{пл} = 4210 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$ авторы настоящего справочника считают возможным рекомендовать для металлургических расчетов.

Преобразование никеля из магнитного в немагнитный сопровождается тепловым эффектом, значения которого определены различными исследователями и сведены в табл. 259.

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах величину $L_{превр} = 120 \pm 20 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$.

Теплота испарения никеля. Кубашевский и Эванс [44], Келли [75], Стэлл и Синке [28], Брицке, Капустин-

Таблица 258

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Теплота плавления		Год	Автор	Литературный источник
атомная, кал/г-атом	удельная, кал/г			
3990	68	1912	Грюнайзен	[63]
3290	58,1	1928	Вюст	[64]
4300	73	1920	Уайт	[65,50]
4340	—	1927	Джонс, Лангю, Маккей	[66]
—	73	1952	Славинский	[4]
3990	68	1906	Ричардс	[67]
3292,5	56,1	1927	Мерика	[68]
4070	70,40	1927	Умино	[69]
4210	—	1949	Келли	[25]
4210	—	1953	Брюер	[70]
4210	—	1956	Стэлл и Синке	[28]
4220	—	1950	Кубашевский	[46]
4200	—	1949	Брицке, Капустинский	[49]

Таблица 259

ТЕПЛОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ НИКЕЛЯ
(магнитный → немагнитный)

Теплота превращения		Автор	Литературный источник
удельная, кал/г	атомная, кал/г-атом		
0,013	—	Вернер	[23]
—	170	Вейс, Пиккар, Карар	[73]
2,0	120	Лашенко	[72]
—	80	Вюст, Мейтен, Дюрер	[64]
2,01	120	Умино	[69]
—	140 ± 20	Кубашевский	[71]
—	92	Россини и др.	[74]
—	140 ± 20	Брицке, Капустинский и др.	[49]

ский [49] вычислили теплоты испарения на основании данных Джонстона и Маршала [76, 77] по давлению насыщенного пара металлического никеля.

Кубашевский и Эванс, Келли и Брицке, Капустинский предлагают $L_{исп} = 89400 \pm 500 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$ при 2910°K; Стэлл и Синке рекомендуют величину $L_{исп} = 88870 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$ при 3110°K; Келли [75] для температуры 3005°K рекомендует величину теплоты испарения $L_{исп} = 87286 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$ при 3005°K.

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в металлургических расчетах

$$L_{исп} = 89400 \pm 500 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \quad (\text{при } 2910^\circ \text{K}).$$

Значения теплоты возгонки никеля по различным литературным данным приведены в табл. 260.

Авторы данного справочника рекомендуют величину теплоты возгонки $L_{возг} = 98500 \pm 400 \text{ кал/г} \cdot \text{атом}$.

Таблица 260

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ НИКЕЛЯ

Температура, °К	Теплота возгонки кал/г-атом	Автор	Литературный источник
3005	89400	Джонс, Лангню, Маккей Миллар Брицке, Капустинский Джонстон, Маршал	[66]
	88200		[78]
	85000		[49]
	101260		[77]
298	98278 для α-Ni	Келли	[75]
298	98248 для β-Ni		[75]
298	101260	Стэлл и Синке Кубашевский и Эванс	[28]
631	98500±400		[44]

Энтальпия, энтропия, функция Ф''

Энтальпия твердого никеля. Значения энтальпии твердого никеля по литературным данным приведены в табл. 261.

Таблица 261

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО НИКЕЛЯ

T, °К	$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом	Автор	Литературный источник	T, °К	$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом	Автор	Литературный источник
298	0	Стэлл и Синке	[28]	800	3690	Келли	[25]
300	12			900	4445		
400	662	Келли	[25]	1000	5210		
400	665			1100	5985		
500	1373	Келли	[25]	1200	6780		
500	1380			1300	7600		
600	2165	Келли	[25]	1400	8450		
600	2180			1500	9320		
633 (α-Ni)	2460	Келли	[25]	1600	10210		
633 (β-Ni)	2460			1700	11110		
700	2940	Стэлл и Синке	[28]	172 [β-Ni]	11330	Стэлл и Синке	[28]

Стэлл и Синке [28] на основании работы Бюсси и Джиока [79] приводят для β-Ni $H_{298}^0 - H_0^0 = 1144$ кал/г-атом.

Для α-Ni в твердом состоянии Келли [25] рекомендует уравнение

$$H_T - H_{298} = 4,06T + 3,52 \cdot 10^{-3}T^2 - 1523, (298 - 633^\circ \text{K});$$

для β-Ni

$$H_T - H_{298} = 6,00T + 0,90 \cdot 10^{-3}T^2 - 1701, (633 - 1725^\circ \text{K}).$$

Энтальпия жидкого никеля. Келли [25] для энтальпии жидкого никеля приводит уравнение

$$H_T - H_{298} = 9,20T - 330, (1725 - 1900^\circ \text{K}).$$

Ниже приведены значения энтальпии жидкого никеля, по Келли [25]:

T, °К	1725	1800	1900
$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом	15540	16230	17150

Энтальпия жидкого и газообразного никеля, по Стэллу и Синке, [28] приведена в табл. 262 и 263.

Таблица 262

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО НИКЕЛЯ [28]

Температура °К	$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом	Температура °К	$H_T - H_{298}^0$, кал/г-атом
1800	16230	2500	22670
1900	17150	2600	23590
2000	18070	2700	24510
2100	18990	2800	25430
2200	19910	2900	26350
2300	20830	3000	27270
2400	21750		

Таблица 263

ЭНТАЛЬПИЯ НИКЕЛЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА
 $H_{298} - H_0 = 1631$ кал/г-атом [28]

Температура °К	$H_T - H_{298}^0$ кал/г-атом	Температура °К	$H_T - H_{298}^0$ кал/г-атом	Температура °К	$H_T - H_{298}^0$ кал/г-атом
298	0	1200	5301	2200	10968
300	10	1300	5885	2300	11517
400	574	1400	6465	2400	12063
500	1151	1500	7041	2500	12607
600	1738	1600	7613	2600	13149
700	2332	1700	8181	2700	13690
800	2929	1800	8745	2800	14229
900	3525	1900	9306	2900	11767
1000	4120	2000	9863	3000	15303
1100	4712	2100	10417		

Энтропия никеля. Эйкен и Верт [52] вычислили энтропию Ni(тв) и нашли, что $S_2^0 = 7,12 \pm 0,1$ кал/моль·град. Келли [25, 51], Стэлл и Синке [28] на основании данных Бюсси и Джиока приводят величину $S_{298}^0 = 7,14 \pm 0,02$ кал/моль·град.

Энтропия твердого никеля, по различным литературным данным, приведена в табл. 264.

Таблица 264

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО НИКЕЛЯ, кал/моль·град

Температура °К	$S_T^0 - S_{298}^0$	Автор	Литературный источник	Температура °К	$S_T^0 - S_{298}^0$	Автор	Литературный источник
298	0	Стэлл и Синке	[28]	700	6,14	Келли, Стэлл и Синке	[25, 28]
300	0,04			800	7,14		
400	1,91	Келли	[25]	900	8,03		
400	1,91	Стэлл и Синке	[28]	1000	8,84		
500	3,51	Келли	[25]	1100	9,58		
500	3,50	Стэлл и Синке	[28]	1200	10,27		
600	4,96	Келли	[25]	1300	10,93		
600	4,94	Стэлл и Синке	[28]	1400	11,56		
633 (α-Ni)	5,42	Келли	[25]	1500	12,16		
633 (β-Ni)	5,40			1600	12,73		
				1700	13,28		
				1725	14,40		
						Келли	[25]

Ниже приводятся значения энтропии жидкого никеля, по Келли [25]:

$T, ^\circ\text{K}$	1725	1800	1900
$S_T - S_{298}^0, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	15,84	16,23	16,73

Энтропия жидкого и газообразного никеля, по Стэллу и Синке, приведена в табл. 265 и 266.

Таблица 265
ЭНТРОПИЯ ЖИДКОГО НИКЕЛЯ [28].
кал/град·г-атом

$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0
1800	23,37	2500	26;39
1900	23,87	2600	26,76
2000	24,34	2700	27,10
2100	24,79	2800	27,44
2200	25,22	2900	27,76
2300	25,63	3000	28,07
2400	26,02		

Таблица 266
ЭНТРОПИЯ НИКЕЛЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [28].
кал/град·г-атом

$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0	$T, ^\circ\text{K}$	S_T^0
298	43,52	900	49,95	1600	53,31	2400	55,57
300	43,55	1000	50,57	1700	53,66	2500	55,80
400	45,18	1100	51,14	1800	53,98	2600	56,01
500	46,46	1200	51,65	1900	54,28	2700	56,21
600	47,53	1300	52,12	2000	54,57	2800	56,41
700	48,45	1400	52,55	2100	54,84	2900	56,60
800	49,24	1500	52,95	2200	55,10	3000	56,78
				2300	55,34		

Келли [51] в своей работе, используя данные Моора [80], подсчитал для газообразного никеля $S_{298}^0 = 43,52 \pm 0,01$ кал/моль·град.

Функции Φ'' для никеля. Функции Φ'' или приведенный потенциал $\frac{Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$ в кал/г·град для твердого и жидкого никеля, по Стэллу и Синке [28], представлены в табл. 267 и 268.

Термодинамические функции для никеля в состоянии идеального одноатомного газа, по Стэллу и Синке [28] (образование из твердого никеля при 298—1728° К, из жидкого никеля при 1728—3000° К), представлены в табл. 269.

Таблица 267

ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО НИКЕЛЯ,
кал/моль·град

T, °K	φ''	T, °K	φ''	T, °K	φ''
<i>Твердый</i>					
		1200	11,76	2200	16,17
		1300	12,23	2300	16,58
298	7,14	1400	12,67	2400	16,96
300	7,14	1500	13,09	2500	17,33
400	7,40	1600	13,49	2600	17,69
500	7,90	1700	13,89	2700	18,03
600	8,48			2800	18,36
700	9,08			2900	18,68
800	9,67	<i>Жидкий</i>			
900	10,24	1800	14,36	3000	18,98
1000	10,77	1900	14,85		
1100	11,28	2000	15,31		
		2100	15,75		

Таблица 268

ФУНКЦИИ φ'' ДЛЯ НИКЕЛЯ
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО
ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [28]

кал/моль·град

T, °K	φ''	T, °K	φ''	T, °K	φ''
298	43,52	1200	47,24	2200	50,12
300	43,52	1300	47,60	2300	50,34
400	43,74	1400	47,94	2400	50,55
500	44,16	1500	48,25	2500	50,75
600	44,64	1600	48,56	2600	50,96
700	45,12	1700	48,85	2700	51,14
800	45,58	1800	49,13	2800	51,33
900	46,04	1900	49,39	2900	51,51
1000	46,45	2000	49,64	3000	51,68
1100	46,86	2100	49,88		

Таблица 269

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НИКЕЛЯ
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [28]
(образование из стандартного состояния)

Температура, °K	ΔH_T^0 , кал/г-атом	ΔZ_T^0 , кал/г-атом	$\lg K_p$ (атм)	Температура, °C	ΔH_T^0 , кал/г-атом	ΔZ_T^0 , кал/г-атом	$\lg K_p$ (атм)
298	101260	90413	-66,277	1700	98331	41823	-5,376
300	101258	90347	-65,823	1800	93775	38677	-4,695
400	101172	86720	-47,385	1900	93416	35637	-4,098
500	101038	83128	-36,337	2000	93053	32593	-3,561
600	100833	79763	-28,983	2100	92687	29582	-3,078
700	100652	76033	-23,740	2200	92318	26582	-2,640
800	100499	72531	-19,816	2300	91947	23614	-2,243
900	100340	69038	-16,765	2400	91573	20653	-1,880
1000	100170	65580	-14,333	2500	91197	17672	-1,544
1100	99987	62125	-12,344	2600	90819	14769	-1,241
1200	99781	58693	-10,690	2700	90440	11843	-0,958
1300	99545	55280	-9,294	2800	90059	8943	-0,698
1400	99275	51885	-8,100	2900	89677	6041	-0,455
1500	98981	48506	-7,067	3000	89293	3163	-0,230
1600	98663	45159	-6,168				

§ 23. ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ NiO (M = 74,71)

Основными соединениями никеля с кислородом являются закись никеля NiO и окись никеля Ni₂O₃.

Кроме того, в литературе описан еще ряд окислов: Ni₂O, Ni₃O₄, Ni₄O₅, NiO₂. В отношении существования всех этих окислов мнения различных исследователей расходятся.

Структура NiO [3, 32]). Решетка кубическая, пространственная группа O_h⁵.

Плотность NiO. Известные в литературе данные по плотности NiO характеризуются значительным разбросом 4,85—7,45 г/см³.

Из рентгеноструктурных данных [121] найдена величина 6,8 г/см³.

Славинский [4] рекомендует величину 7,45 г/см³.

Температура плавления закиси никеля, по данным ряда авторов, равна 2233° К. Славинский [4] рекомендует 2376° К, К. Келли [25], Кубашевский и Гопкинс [122] 2233° К.

Давление пара NiO. Кинг [142] предложил следующее уравнение зависимости давления пара закиси никеля от температуры в интервале 298—1600°:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -25500T^{-1} - 0,767 \cdot 10^{-3}T + 7,21 \cdot 10^{-8}T^2 + 13,08.$$

Теплоемкость NiO. Мольная теплоемкость закиси никеля в интервале 298—1396° К определяется из уравнения Капустинского и Новосельцева [131]:

$$C_p = 14,1 + 0,31 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Уравнение составлено из экспериментальных данных этих авторов. Данные, отвечающие этому уравнению, представлены в табл. 270.

Таблица 270

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NiO

Температура		C _p , кал/моль × Хград	Температура		C _p , кал/моль × Хград
°C	°K		°C	°K	
100	373	11,96	769,5	1042,5	14,55
100,5	373,5	12,33	879,1	1152,4	14,46
374,3	647,3	14,01	950,4	1223,4	14,49
558,5	831,5	13,42	1028,4	1301,4	14,65
617,7	890,7	14,27	1122,2	1395,2	14,35
665,7	938,7	14,39			

Уравнение теплоемкости NiO, составленное Капустинским и Новосельцевой, рекомендуют Ланге [47], Славинский [4], Фихте [102] и др.

Средняя теплоемкость NiO, по Томлинсону [141], в интервале 523—1110°K $C_p = 12,91 \pm 2$ кал/град·моль.

Келли [51] приводит значение теплоемкости NiO при низких температурах:

T, °K	10	25	50	100	150	200	298
C_p , кал/моль·град	0,01	0,10	0,72	3,35	5,94	7,93	10,59

Капустинский и Новосельцева [131] предложили также приближенное уравнение теплоемкости в интервале температур 298—1400°K:

$$C_p = 13,69 + 0,83 \cdot 10^{-3}T - 2,915 \cdot 10^5 T^{-2}, (\pm 2\%).$$

Келли [45] рекомендует следующие уравнения теплоемкости закиси никеля:
для α -NiO (тв)

$$C_p = -4,99 + 37,58 \cdot 10^{-3}T + 3,89 \cdot 10^5 T^{-2}, (298 - 525^\circ K);$$

для β -NiO (тв)

$$C_p = 13,88, (525 - 565^\circ K);$$

для γ -NiO (тв)

$$C_p = 11,18 + 2,02 \cdot 10^{-3}T, (56 - 2000^\circ K);$$

для NiO (г)

$$C_p = 8,73 + 0,14 \cdot 10^{-3}T - 0,74 \cdot 10^5 T^{-2}, (298 - 2000^\circ K).$$

Теплота плавления закиси никеля, по данным Кубашевского и Эванса, составляет 12 100 кал/моль [44].

Энтальпия и энтропия NiO. Келли [51] приводит значения энтальпий и энтропий твердой и газообразной закиси никеля.

Значения энтальпий и энтропий для твердой закиси никеля представлены в табл. 271

Келли также приводит уравнения изменения энтальпий для различных модификаций твердого NiO:
для α -NiO

$$H_T - H_{298} = -4,99T + 18,79 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,89 \cdot 10^5 T^{-1} + 1122, (298 - 525^\circ K);$$

Таблица 271
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ NiO (тв) [1]

T, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль	T, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль
400	1165	3,35	1100	10370	16,76
500	2535	6,39	1200	11700	17,91
525 (α)	2940	7,18	1300	13060	19,00
525 (β)	2940	7,18	1400	14450	20,03
565 (β)	3495	8,20	1500	15860	21,00
565 (γ)	3459	8,20	1600	17300	21,93
600	3940	8,97	1700	18770	22,82
700	5220	10,94	1800	20260	23,68
800	6500	12,65	1900	21770	24,49
900	7780	14,16	2000	23300	25,28
1000	9070	15,52			

для β -NiO

$$H_T - H_{298} = 13,88T - 4347, (525 - 565^\circ K);$$

для γ -NiO

$$H_T - H_{298} = 11,18T + 1,01 \cdot 10^{-3}T^2 - 3144, (565 - 2000^\circ K).$$

Значения энтальпий и энтропий газообразной закиси никеля представлены в табл. 272.

Таблица 272
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ NiO (г), ПО ДАННЫМ КЕЛЛИ [51]

T, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/град·моль	T, °K	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	830	2,39	1000	6020	10,28
500	1670	4,26	1200	7790	11,90
600	2525	5,82	1400	9560	13,26
700	3395	7,16	1600	11340	14,45
800	4265	8,33	1800	13120	15,50
900	5140	9,36	2000	14900	16,44

На основании опытных данных Келли также приводит уравнение изменения энтальпии газообразной закиси никеля в интервале 298—2000°K:

$$H_T - H_{298} = 8,73T + 0,07 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,74 \cdot 10^5 T^{-1} - 2857.$$

Теплота образования NiO. Основные данные по теплоте образования NiO приведены в табл. 273.

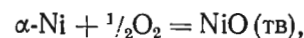
Таблица 273

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ NiO

$-\Delta H_{298}^0$ кал/моль	Год	Автор	Литературный источник
55920	1926	Пиз и Кука	[133]
55480	1932	Скапский, Дабровский	[134]
56720	1933	Ватанабе	[137]
59900	1951	Брюер и Масстик	[135]
57500±500	1956	Кубашевский	[138]
58146	1940	Богацкий	[139]
57300±600	1954	Бойль, Кинг, Конвей	[140]

Авторы настоящего справочника рекомендуют принимать теплоту образования NiO при 298°K — 58 000 кал/моль, предложенную Брюером [136], Ланге [47], Кубашевским и Гопкинсом [122].

Ланге [47] приводит уравнение теплоты образования NiO (тв) по реакции



$$\Delta H_T^0 = -59650 + 6,747T - 3,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,27 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = 57900 \text{ кал/моль.}$$

Келли [75] для реакции $\text{Ni (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO (тв)}$ приводит следующее уравнение изменения теплоты образования:

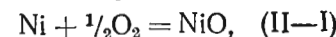
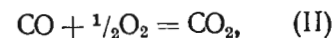
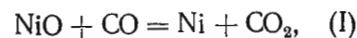
$$\Delta_T^0 = -63170 + 2,0T.$$

Энтропия образования NiO. Кинг [142] приводит значения энтропии закиси никеля при 51 и 298°K, равные соответственно 0,27 и $9,1 \pm 0,1$ кал/град·моль. Последняя цифра также приводится в работах Кубашевского и Эванса [44]. Россини [74] дает $S_{298}^0 = 9,22$ кал/град·моль, Трапезникова и др. [99] и Бричке и Капустинский [49] указывают для 298°K $9,20 \pm 0,1$ кал/град·моль. Значение энтропии, приведенное Кингом [142], рекомендуется в справочниках.

Изобарный потенциал образования NiO. Значения изобарного потенциала, по данным Бойля, Кинга, Кон-

вея [140], Ватанабе [137], Богацкого [173] и Пиза и Кука [133] для 298°K, приведены в табл. 274.

Ватанабе получил уравнение для свободной энергии образования NiO из уравнения для ΔZ^0 реакций:



$$\Delta Z_T = \Delta Z_{\text{II}}^0 - \Delta Z_{\text{I}}^0 = -57739 - 5,44T \lg T + 0,08247T^2 + 38,05T.$$

По этому уравнению

Температура, °C	25	400	600	800	1000	1400
$-\Delta Z_T^0$, кал/моль	50333	42097	38859	33651	29464	21055

Уравнение ΔZ_T^0 (NiO) Пиза и Кука составлено тем же путем из уравнения для ΔZ^0 реакций $\text{NiO} \pm \text{H}_2$ и $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$:

$$\Delta Z_T^0 = -53763 + 0,94T \ln T + 0,01659T^2 - 0,0837T^3 + 10,64T.$$

По этому уравнению определены следующие значения ΔZ^0 :

Температура, °C	25	450	1100
ΔZ^0 , кал/моль	-56497	-33107	27675

Ричардсон [143] привел уравнения свободной энергии для реакции $\text{Ni (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{NiO (тв)}$: $\Delta Z_T^0 = -58450 + 23,55T$ для температур 298—1725°K и для реакции $\text{Ni (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{NiO (тв)}$ $\Delta Z_T^0 = -62650 + 25,98T$ для температур 1725—2200°K.

Капустинским и Шамо-ским [124] на основании определенных ранее значений давлений диссоциации реакции $\text{Ni}(\beta) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO (тв)}$ рассчитаны изобарные потенциалы реакции (табл. 275).

Таблица 274

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ NiO

$-\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль	Автор	Год	Литературный источник
50,600	Бойль, Кинг, Конвей	1954	[140]
52,591	Ватанабе	1933	[137]
53,638	Богацкий	1938	[173]
56,497	Пиз и Кука	1926	[133]

Таблица 275
ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОБРАЗОВАНИЯ NiO [124]

T, °K	$-\Delta Z_T^0$ ккал/моль	P_{O_2} , ат
1420	48,17	$2,24 \cdot 10^{-6}$
1450	47,77	$3,41 \cdot 10^{-6}$
1510	47,85	$1,68 \cdot 10^{-5}$
1530	48,01	$3,21 \cdot 10^{-5}$
1610	48,01	$1,97 \cdot 10^{-4}$

Для реакции $\text{Ni}(\alpha) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$ Ланге [47] дает уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -59650 - 15,53T \lg T + 3,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,14 \cdot 10^5 T^{-1} + 65,65T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -51140 \text{ кал/моль.}$$

По уравнению Келли [75] для реакции окисления жидкого никеля $\text{Ni}(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$

$$\Delta Z_T^0 = -63170 - 4,61T \lg T + 38,38T.$$

Давление диссоциации NiO по реакции $2\text{NiO}(\text{тв}) = 2\text{Ni}(\text{тв}) + \text{O}_2$ при температурах ниже 1000°C очень мало.

Непосредственное измерение давления диссоциации проведено Футом и Смитом [123], Капустинским и Шамовским [124].

Из данных по равновесию реакции $\text{NiO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{CO}_2$ результаты для давления диссоциации NiO рассчитаны Богацким [125, 139]; они приведены в табл. 276. Однако эти данные следует считать условными.

Таблица 276

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ NiO [125]

Т, °К	Давление диссоциации ат	Т, °К	Давление диссоциации ат
723	$6,52 \cdot 10^{-27}$	1073	$(6,4 \div 7,08) \cdot 10^{-15}$
773	$(1,78 \div 1,66) \cdot 10^{-24}$	1173	$(7,52 \div 8,51) \cdot 10^{-13}$
873	$(1,45 \div 1,39) \cdot 10^{-20}$	1273	$(4,66 \div 5,01) \cdot 10^{-11}$
973	$1,87 \cdot 10^{-17}$	1373	$(1,51 \div 1,65) \cdot 10^{-9}$

На основании опытных определений давления диссоциации закиси никеля Богацким [125, 139] приводится уравнение свободной энергии этой реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -55217 - 27,54T \lg T + 7,72 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,62 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,028 \cdot 10^5 T^{-1} + 55,83T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -58000 \text{ кал/моль.}$$

Капустинским и Шамовским [124] для реакции $\text{Ni}(\beta) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$ ниже приводятся значения давления диссоциации в интервале $1420\text{--}1610^\circ\text{K}$:

Т, °К	1420	1450	1510	1530	1610
P_{O_2} , ат	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$3,41 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$

§ 24. СУЛЬФИДЫ НИКЕЛЯ

Существует несколько сульфидов никеля NiS ($M = 90,77$), Ni₂S ($M = 149,48$), Ni₃S₂ ($M = 240,260$), Ni₃S₄ ($M = 304,39$), Ni₆S₅ ($M = 512,580$), NiS₂ (122,84).

Сульфид NiS существует в двух модификациях; переход из одной модификации в другую изучался [172] методом дифракционного термического анализа. Предполагалась [132, 172] значительная растворимость серы в высокотемпературной модификации NiS, что не было подтверждено [86, 89].

Существование Ni₃S₄ [57,14 ат. (42,14 вес.) % S] в виде минерала было установлено в работах [33, 86]. На основании тензиметрического анализа [132] установлено, что NiS₂ [52,22% (вес.) серы] растворяют серу вплоть до состава NiS₄. Однако результаты более позднего рентгеновского анализа [86] не подтверждают наличия такого широкого интервала гомогенности.

Кристаллическая структура Ni₃S₂ [13]. Решетка ромбоэдрическая, пространственная группа D_3^7 . Параметры решетки: $a = 4,041 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,3^\circ$.

Кристаллическая решетка γ -NiS [3]. Решетка ромбоэдрическая цепная R^k . Пространственная группа C_{3v}^5 .

γ -NiS получается из раствора сульфата никеля осаждением сероводородом. В короткий срок γ -NiS превращается в β -форму.

Кристаллическая решетка β -NiS. Решетка гексагональная H . Пространственная группа D_{6h}^4 .

Температура плавления NiS и Ni₃S₂. Для NiS Бильц [81] получил температуру плавления $797 \pm 2^\circ\text{C}$. Эта величина проверена им по газовой шкале. В более поздних работах [82—84] для NiS приводится температура плавления $793,3^\circ\text{C}$. Фридриком [85] методом термического анализа определена температура плавления для Ni₃S₂, равная $1063,2^\circ\text{C}$.

Теплоемкость сульфидов никеля. Тилденом [62, 26] рассчитаны истинные теплоемкости NiS для различных температур (табл. 277).

Таблица 277

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NiS

Температура		Теплоемкость	
°С	°К	удельная кал/г·град	молекулярная кал/г-моль·град
-100	173,2	0,0862	7,82
0	273,2	0,1124	10,24
100	373,2	0,1245	11,30
200	473,2	0,1338	12,14
225	498,2	0,1352	12,27

На основании опытных данных Брицке [49] получено также уравнение зависимости теплоемкости NiS от температуры для интервала температур 273—597° К:

$$C_p = 9,25 + 6,40 \cdot 10^{-3}T, \quad (\pm 3\%).$$

Тилденом [62, 26], а также Егоровым и Каретниковым [87] приводятся средние теплоемкости NiS (табл. 278).

Таблица 278

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ NiS

Температура, °С		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом·град		
-180	+15	0,0972	8,82	Тилден	[62, 26]
15	100	0,1248	11,33		
15	324	0,1338	12,14		
16	300	0,1758	15,96		
16	400	0,2158	19,59		
16	500	0,2465	22,37	Егоров, Каретников	[87]
16	600	0,2549	23,13		
16	700	0,2992	27,15		

Энтальпия и энтропия NiS. В табл. 279 показано изменение энтальпии и энтропии NiS(тв), по Келли [51].

Уравнение, объединяющее эти значения, для изменения энтальпии в интервале температур 298—600° К:

$$H_T - H_{298} = 9,25T + 3,20 \cdot 10^{-3}T^2 - 3042.$$

Брицке [49] приводит значения теплосодержания NiS при температурах 373,1; 473,1 и 573,1° К, равные 1130, 2330 и 3616 кал соответственно.

Теплота и изобарный потенциал образования сульфидов никеля. Теплоты образования сульфидов, найденные и рекомендуемые различными авторами для температуры 298° К, представлены в табл. 280.

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах теплоту образования ΔH_{298}^0 , равную $-20,4 \pm 0,4$ ккал/моль [44, 82—84].

Таблица 280

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ

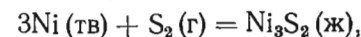
Формула соединения	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
NiS	20,740	1937	Келли	[88]
NiS*	17,390	1939		
NiS	22,200	1954	Розенквист	[89]
NiS	20,000	1943	Вольский	[90]
NiS	20,400	1938	Меллор	[83]
NiS	20,400	1949	Вилс	[82]
NiS	20,400	1951	Седжвик	[84]
NiS**	17,500	1952	Россини	[91]
NiS	18,600	1952		
NiS	20,700	1949	Брицке, Капустинский	[49]
Ni ₃ S ₂	43,400	1952	Россини	[91]
Ni ₃ S ₂	47,5 ± 2,5	1954	Розенквист	[89]
NiS ₂	34,0 ± 4,0	1958	Кубашевский, Эванс	[44]

* Для влажного NiS.

** Для осажжденного сульфида.

Розенквист [89] также получена теплота образования NiS при 1000° К, равная $-13,4$ ккал/моль.

Вольским и Аграчевой [92] для жидкого Ni₃S₂ рассчитаны теплоты образования по реакциям твердого никеля с серой (газообразной и ромбической):



$$\Delta H^0 = -62,86 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H^0 = -33,36 \text{ ккал/моль}.$$

Розенквист [89] определил теплоту образования низкотемпературной и высокотемпературной модификации Ni₃S₂ при 1000° К, равной соответственно $-36,1$ и $-25,4$ ккал/моль. Им же определены при тех же условиях теплоты образования: Ni₆S₅, равная $-75,0$ ккал/моль, и NiS₂, равная $-18,4$ ккал/моль.

Изобарные потенциалы образования различных сульфидов никеля в широком диапазоне температур (298—1573° К) по данным некоторых исследователей представлены в табл. 281.

Таблица 281

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ

Формула соединения	Температура °К	$-\Delta Z_T^0$ ккал/моль	Автор	Литературный источник
NiS	298	20,7	Кубашевский и Эванс	[44]
NiS	1000	8,0		[89]
Ni ₃ S ₂	773	23,03	Вольский	[90]
Ni ₃ S ₂	973	19,12		
Ni ₃ S ₂ (низкотемпературная модификация)	1000	20,7	Розенквист	[89]
Ni ₃ S ₂ (высокотемпературная модификация)	1000	22,9		
Ni ₃ S ₂	1173	13,94	Вольский	[90]
Ni ₃ S ₂	1373	11,32		
Ni ₃ S ₂	1573	7,58	Розенквист	[89]
Ni ₄ S ₆	1000	46,0		
NiS ₂	1000	0,58		

По данным Розенквиста [89], зависимость изобарного потенциала образования NiS от температуры определяется выражением $\Delta Z_T^0 = -35\,660 + 18,23 T$ до 396°С и $\Delta Z_T^0 = -34\,980 + 17,205 T$ от 396 до 570°С. Для Ni₃S₂ он приводит выражение

$$\Delta Z_T^0 = -79240 + 39,01T \text{ (от } 380 \text{ до } 530^\circ\text{C).}$$

Давление диссоциации сульфидов никеля. Давление диссоциации NiS определено Еллинеком и Цаковским [93] как давление S₂ при температуре 630°С и равно $2,19 \cdot 10^{-10}$ ат.

Давление диссоциации Ni₃S₂ определяли Вольский и Аграчева [92]. Ниже приведены полученные ими давления S₂:

Температура, °С	800	900	1000	1100	1200
$-\lg P_{S_2}$, (ат)	6,42	5,36	4,2	3,58	2,90

На основании опытных данных авторами получено уравнение

$$\lg P_{S_2}(\text{ат}) = -\frac{13752}{T} + 6,43, \text{ (} 800 - 1200^\circ\text{C)}$$

§ 25. ХЛОРИСТЫЙ НИКЕЛЬ NiCl₂ (M = 129,62)

Кристаллическая структура NiCl₂ [3]: решетка ромбоэдрическая слоистая R^s, пространственная группа D_{3d}⁵.

Плотность NiCl₂. Плотность твердого хлористого никеля при комнатной температуре приведена в табл. 282.

Таблица 282

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ NiCl₂

Температура °С	Плотность г/см ³	Способ получения	Автор	Литературный источник
25	3,520—3,523	Возгонка	Бильци, Борк	[94]
26	3,520	Возгонка волюметрическая		
25	3,544	Возгонка пикнометрическая	Бекстер, Гилтон	[95]
—	3,450	Рентгеноскопический анализ		
—	3,450	Рентгеноскопический анализ	Феррари	[96]

Температура плавления NiCl₂. По данным Стэлла [41], температура плавления хлорида никеля 1001°С, по данным Коуфлина [98], 1030°С.

Давление насыщенного пара NiCl₂. Майером [97] определено давление насыщенного пара хлористого никеля для двух образцов соли: 1) высушенного в токе HCl и N₂ и 2) высушенного в токе Cl₂. Различие в давлениях мало. Автор считает более точными результаты для второго образца.

Таблица 283

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ [97]

Номер образца	Температура		P см рт. ст.	lg P (см рт. ст.)	Номер образца	Температура		P см рт. ст.	lg P (см рт. ст.)
	°С	°К				°С	°К		
1	541,0	814,1	0,34	-0,469	1	906,1	1179,2	21,94	1,341
1	650,0	923,1	0,55	-0,259	2	917,6	1190,7	28,42	1,454
1	759,7	1032,8	1,01	0,004	2	925,9	1199,0	33,57	1,525
2	773,9	1047,0	1,36	0,134	1	927,5	1200,6	23,46	1,455
1	793,3	1066,4	2,18	0,339	2	934,2	1207,3	39,62	1,598
2	801,8	1074,9	2,32	0,366	1	942,9	1216,0	34,19	1,534
2	817,5	1090,6	3,60	0,556	2	943,7	1216,8	46,74	1,669
1	826,5	1099,6	3,91	0,592	1	954,2	1227,3	42,72	1,631
2	835,5	1108,6	5,45	0,737	2	958,1	1231,2	53,63	1,729
1	848,7	1121,8	5,06	0,705	2	963,3	1236,4	60,79	1,784
2	855,0	1128,0	8,10	0,908	1	964,1	1237,2	49,71	1,696
2	869,7	1142,8	11,03	1,043	1	972,7	1245,8	56,20	1,749
1	872,1	1145,2	8,87	0,948	1	977,9	1251,0	63,42	1,802
2	879,5	1152,6	13,48	1,129	2	979,3	1252,4	66,45	1,822
1	888,5	1161,6	12,70	1,104	2	982,8	1255,9	72,02	1,858
2	891,7	1164,8	17,67	1,247	1	983,9	1262,4	70,51	1,848
1	901,6	1174,7	17,07	1,232	2	987,0	1260,1	74,33	1,871
2	903,2	1176,3	22,25	1,347	1	994,0	1267,1	76,43	1,883

Гуэлл [111] приводит следующие значения для давления насыщенных паров хлористого никеля в зависимости от температуры:

Температура, °С	589	661	748
Давление пара, ат	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}

Келли [75] приводит уравнение зависимости давления насыщенного пара хлористого никеля от температуры, справедливое в интервале 298—1260° К:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -11950T^{-1} - 1,54 \lg T - 0,34T + 17,59.$$

По данным Шафера [103], в интервале 298—1250° К

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -13330T^{-1} - 2,68 \lg T + 21,88.$$

Теплоемкость NiCl_2 . Трапезникова, Шубников и Милутин [99], а позднее Бюсси [79] определили теплоемкость хлористого никеля в области низких температур (табл. 284). Данные Бюсси являются более достоверными.

Таблица 284
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ NiCl_2

Температура °К	Теплоемкость, кал/моль·град		Температура °К	Теплоемкость, кал/моль·град	
	[99]	[79]		[99]	[79]
10	(0,25)	0,21	150	(14,94)	13,78
25	1,53	1,21	200	(16,68)	15,52
50	5,40	5,38	298	(18,57)	17,13
100	11,50	10,46			

Крестовников и Каретников [100] приводят уравнение зависимости теплоемкости от температуры в интервале температур 298—800° К:

$$C_p = 13,10 + 13,00 \cdot 10^{-3}T; \quad (\pm 5\%).$$

Данное уравнение около 300° хорошо согласуется с уравнением Келли [101]:

$$C_p = 17,07 + 3,12 \cdot 10^{-3}T.$$

Коуфлин [98] для твердого хлористого никеля дает следующее уравнение теплоемкости в интервале температур 298—1300° К:

$$C_p = 17,5 + 3,16 \cdot 10^{-3}T - 1,19 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Им же приведено значение средней мольной теплоемкости в интервале температур от точки плавления до 1336° С, равное 24,00 кал/моль·град.

Температура и теплота сублимации NiCl_2 . Хлористый никель сублимирует при 970° С. Теплота сублимации в точке плавления $53,8 \pm 2$ ккал/моль, а при 25° С $59,1 \pm 2$ ккал/моль [103].

По данным Келли [75], температура сублимации хлористого никеля равна 987° С и теплота сублимации при этой температуре составляет $48,3 \pm 2,0$ ккал/моль, а при 25° С $53,6 \pm 2,5$ ккал/моль.

Энтальпия и энтропия NiCl_2 . Значения энтальпии и энтропии хлористого никеля по данным Крестовникова и Каретникова [100] для различных температур представлены в табл. 285.

Таблица 285
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ NiCl_2

Температура °К	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	1820	5,24
500	3700	9,43
600	5720	13,11
700	7870	16,42
800	10140	19,45

Они также приводят уравнение изменения энтальпии:

$$H_T - H_{298} = 13,10T + 6,50 \cdot 10^{-3}T^2 - 4484.$$

Келли [51] приводит значения энтропии и энтальпии для твердого и жидкого хлористого никеля (табл. 286).

Таблица 286
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО NiCl_2 [51]

T, °К	$H_T - H_{298}$ кал/моль	$S_T - S_{298}$ кал/моль·град	T, °К	$H_T - H_{298}$ кал/моль	$S_T - S_{298}$ кал/моль·град
<i>Твердый</i>					
400	1800	5,18	1100	15390	24,65
500	3650	9,31	1200	17510	26,50
600	5545	12,76	1300	19750	28,29
700	7465	15,72	1303	19820	28,34
800	9400	18,30	<i>Жидкий</i>		
900	11360	20,61	1303	38290	42,52
1000	13350	22,71	1350	39420	43,37
			1400	40620	44,24

Он приводит также уравнение изменения энтальпии в интервале температур 298—1400° К для твердого и жидкого хлористого никеля:

для NiCl_2 (тв)

$$H_T - H_{298} = 17,50T + 1,58 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,19 \cdot 10^5 T^{-1} - 5757, \quad (298 - 1303^\circ\text{К});$$

для NiCl_2 (ж)

$$H_T = H_{298} = 24,00T + 7020, \quad (1303 - 1400^\circ\text{K});$$

$$L_{\text{плав}} = 18470 \text{ кал/моль.}$$

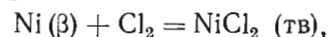
Теплота образования, энтропия и изобарный потенциал образования NiCl_2 . Теплота образования по данным различных авторов представлена в табл. 287.

Таблица 287

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ NiCl_2

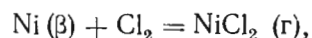
$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Метод определения	Год	Автор	Литературный источник
74,530	$\text{Ni} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2$	1876	Томсен	[104]
74,982	—	1876	»	[105]
$73,0 \pm 0,5$	$\text{Ni} (\alpha) + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 (\beta)$	1952	Бюсси	[79]
$73,0 \pm 0,5$	—	1913	Брюер и др.	[106]
$73,0 \pm 0,5$	—	1950	Келли	[101]
75,000	—	1949	Быховский	[107]
74,990	—	1937	Сано	[108]
69,500	$\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$	1954	Щукарев и др.	[109]

Сано [108] приводит уравнение изменения теплоты образования для следующих реакций:



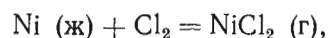
$$\Delta H_T^0 = -75070 + 1,71T + 0,61 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,0 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298} = -74560 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta H_T^0 = -20370 - 1,36T - 0,95 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,0 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -21860 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta H_T^0 = -24200 - 2,83T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$\Delta H_{298} = -25070 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия образования NiCl_2 по данным различных авторов приведена в табл. 288.

Таблица 288

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ NiCl_2

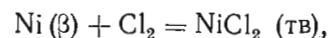
ΔS_{298} кал/моль·град	Год	Автор	Литературный источник
$23,35 \pm 0,2$	{ 1913	Брюер и др.	[106]
	{ 1950	Келли	[101]
$23,33 \pm 0,05$	{ 1952	Бюсси	[79]
	{ 1961	Келли	[51]
$25,6 \pm 0,1$	1936	Трапезникова и др.	[99]
$-38,39$ э. е.	1937	Сано	[108]
$-31,50$ э. е.	1954	Щукарев и др.	[109]

Таблица 289

ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ NiCl_2

Изобарный потенциал образования NiCl_2 по данным различных авторов представлен в табл. 289.

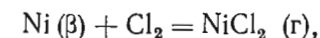
Сано [108] приводит также уравнения изменения изобарного потенциала образования хлористого никеля из элементов для реакций:



$$\Delta Z_T^0 = -75070 - 3,94T \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

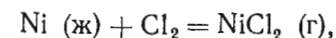
$$-1,5 \cdot 10^5 T^{-1} + 50,52T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -63750 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta Z_T^0 = -20370 + 3,13T \lg T + 0,95 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,5 \cdot 10^5 T^{-1} - 16,77T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -23500 \text{ кал/моль};$$



$$\Delta Z_T^0 = -24200 + 6,52T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 - 24,17T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -26650 \text{ кал/моль.}$$

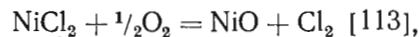
Вилла [110] приводит два уравнения для определения свободной энергии. Для реакции $\text{Ni (тв)} + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{NiCl}_2 (\text{тв})$

$$\Delta Z_T^0 \doteq -75\,900 - 6,9T \lg T + 54,94T, \quad (298 - 1260^\circ\text{K});$$

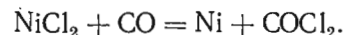
для реакции $\text{Ni (тв)} + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{NiCl}_2 (\text{г})$

$$\Delta Z_T^0 \doteq -20\,670 + 5,0T \lg T - 25,95T, \quad (1260 - 1768^\circ\text{K}).$$

Давление диссоциации NiCl_2 ($\text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{Cl}_2$) определялось по различным реакциям:



Подобные же вычисления были проведены Еллинеком и Улотом [115] по данным этих авторов для той же реакции $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$ и Белладеном, Ноли и Соммарива [114] для реакции



Подробный разбор этих реакций приведен в разделе реакций с NiCl_2 .

Давления диссоциации хлористого никеля по данным указанных ранее исследователей [112—115] приведены в табл. 290.

Таблица 290

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ NiCl_2

Температура		$\lg P_{\text{Cl}_2}$ ат	Автор	Литературный источник	Температура		$\lg P_{\text{Cl}_2}$ ат	Автор	Литературный источник
°C	°K				°C	°K			
310	583	$\overline{20,338}$	Берже, Крю	[112]	450	723	$\overline{2,698}$	Белладен, Ноли, Соммарива	[114]
340	613	$\overline{19,686}$			500	773	$\overline{1,666}$		
395	668	$\overline{17,827}$			550	823	$\overline{2,286}$		
445	718	$\overline{15,582}$			300	573	$\overline{21,628}$		
400	673	$\overline{17,433}$	Еллинек, Рудат	[113]	350	623	$\overline{18,13}$	Еллинек, Улот	[115]
500	773	$\overline{13,163}$			450	723	$\overline{15,514}$		
600	873	$\overline{11,465}$							

§ 26. СЕРНОКИСЛЫЙ НИКЕЛЬ NiSO_4 ($M = 154,771$)

Плотность NiSO_4 $3,543 \text{ г/см}^3$ [116, 117], температура плавления NiSO_4 . По данным Вилса [82], Меллора [83] и Седжвика [84], температура плавления NiSO_4 840°C .

Теплоемкость NiSO_4 . По данным Папе [118], истинная удельная теплоемкость сульфата никеля при 58°C равна $0,216 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, средняя удельная теплоемкость в интервале температур от 15 до 100°C равна $0,216 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, мольная теплоемкость $C_p = 33,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Эта же цифра приводится в справочнике Россини [74].

Келли [25] приводит следующее уравнение зависимости мольной теплоемкости от температуры:

$$C_p = 30,1 + 9,92 \lg T, \quad (\pm 5\%; 298 - 1200^\circ\text{K}).$$

Теплота образования, энтропия и изобарный потенциал образования NiSO_4 . Теплоты образования NiSO_4 при 298°K , по данным Келли [88], Брицке и Капустинского [49], Россини [74], Вилса [82], Меллора [83] и Седжвика [84], представлена в таблице 291.

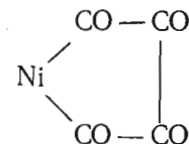
Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах величину $H_{298}^0 = -215,0 \text{ ккал/моль}$.

Энтропия образования NiSO_4 приводится Келли [88] и Россини [74]: Келли указывает $S_{298}^0 = 23,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, Россини $18,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Россини [74]

приводит значение изобарного потенциала образования сульфата никеля при 289°K , равное $-184,9 \text{ ккал/моль}$.

§ 27. КАРБОНИЛ НИКЕЛЯ Ni(CO)_4 ($M = 170,75$)

Структура молекулы карбонила никеля, по мнению ряда авторов [144—148], следующая:



Кристаллическая структура Ni(CO)_4 . Твердый карбонил никеля при $-55 \pm 5^\circ\text{C}$ имеет кристаллическую структуру куба с восемью молекулами в элементарной ячейке $a = 10,84 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [149].

Таблица 291
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ NiSO_4 .

$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Год	Автор	Литературный источник
$215,0 \pm 5,0$	1937	Келли	[88]
215,0	1938	Меллор	[83]
213,6	1949	Брицке и Капустинский	[49]
213,0	1952	Россини	[74]
215,0	1949	Вилс	[82]
215,0	1951	Седжвик	[84]

Таблица 292
ПЛОТНОСТЬ Ni(CO)₄

Температура, °C	Плотность, г/см ³	Температура, °C	Плотность, г/см ³
-55	1,78	17	1,3185
-23	1,385	20	1,31032
0	1,36153	25	1,29832
+8	1,34545	30	1,28644
14	1,32446	36	1,27132

Плотность Ni(CO)₄. Плотность карбонила никеля в интервале температур (-55) — (+36°), по данным Митташа [150], Эрколи [149], Хиберы [151] и Девара [152], приведена в табл. 292.

Удельный объем жидкого карбонила никеля, по Гмелину [153], определяется уравнением

$$V_t = 0,73305 + 0,0016228t + 0,0,6t^2 + 0,0,5t^3.$$

Температура плавления Ni(CO)₄. В работах Мон-

да и др. [157], Россини [74], Стэлла [41] указывается температура плавления от 248 до 254° К. По уточненным данным температура плавления карбонила никеля 253,86° К [154].

Давление насыщенного пара Ni(CO)₄. Давление насыщенного пара карбонила никеля определялось многими исследователями. Блантер [155] нашел при 15° С давление насыщенного пара карбонила никеля равным 261 мм рт. ст. Ниже приведены величины давления насыщенного карбонила никеля, по данным Стэлла [41], при температурах от -23 до 42,5° С:

Давление насыщенного пара, мм рт. ст.	40	60	100	200	400	768
Температура, °С	-23	-15,9	-6,0	+8,8	+25,8	+42,5

Данные Стэлла рассчитаны по приближенным уравнениям Андерсена [156], Девара [152] и Митташа [150]. По Андерсену,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,690 - \frac{1519}{T}.$$

По Девару,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,3550 - \frac{1415}{T}.$$

По Митташу,

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,281 - \frac{1555}{T}.$$

Для вычисления давления насыщенного пара карбонила никеля Монд и Назини [157] составили уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,281 - \frac{1392}{T}.$$

Кудрявцев [158] измерял давление насыщенного пара карбонила в интервале от 0 до 15° С; на основании полученных данных им составлено уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,8253 - \frac{1560}{T}.$$

В табл. 293 сопоставлены вычисленные и измеренные давления насыщенного пара карбонила никеля, по Кудрявцеву.

Таблица 293
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА Ni(CO)₄ [158]

Температура °C	Давление пара карбонила никеля, мм рт. ст.		Температура °C	Давление пара карбонила никеля, мм рт. ст.	
	измеренное	вычисленное		измеренное	вычисленное
-0,5	125	—	9,5	199	200
0	129	129	13	224	225
5	164	163	15	261	256
9	197	196			

Температура кипения Ni(CO)₄, по данным различных авторов [41, 150, 152, 156—158], колеблется от 42,5 до 43,2° С.

Теплоемкость Ni(CO)₄. Мольная теплоемкость карбонила никеля при различных температурах, по данным Спайса, Ставели и Харроу [154], приведена в табл. 294. Начиная с температуры 275° К данные менее точны, так как получены экстраполяцией.

Таблица 294
МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАРБОНИЛА НИКЕЛЯ, кал/моль-град

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
90	21,80	150	30,64	210	36,21	270	48,23
95	22,64	155	31,30	215	36,49	275	48,32
100	23,43	160	31,91	220	36,74	280	48,42
105	24,19	165	32,51	225	37,00	285	48,54
110	24,92	170	33,00	230	37,25	290	48,67
115	25,61	175	33,50	235	37,46	295	48,80
120	26,32	180	33,95	240	37,66	298,1	32,8
125	27,03	185	34,39	245	37,82	300	48,34
130	27,77	190	34,80	250	37,91	316,1	33,5
135	28,50	195	35,21	255	48,03	350,0	34,5
140	29,25	200	35,61	260	48,09	400	35,8
145	29,95	205	35,92	265	48,15	450	36,8

Для газообразного карбонила никеля, по данным Кравфор-та и Кросса [159], для интервала температур 273—500°С

$$C_p = 36,00 + 10,4 \cdot 10^{-3}T - 3,83 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Келли [51] приводит уравнение теплоемкости газообразного карбонила никеля в интервале 298—500°К:

$$C_p = 26,80 + 26,80 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота плавления Ni(CO)₄. По данным Келли [75], Спайса, Ставели и Харроу [154], теплота плавления карбонила, измеренная калориметрически, равна $3,306 \pm 2,5$ ккал/моль.

Теплота испарения Ni(CO)₄. Значения мольных теплот испарения карбонила никеля, по данным различных авторов, приведены в табл. 295.

Таблица 295

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ Ni(CO)₄

$L_{исп}$ ккал/моль	Метод определения	Автор	Литературный источник	
6,50	Из давления пара	Девар и Джонс	[152]	
6,52			[150]	
6,70			[160]	
6,30	Калориметрический	Валлис и Бейнон	[160]	
6,92			[160]	
6,95	Из давления пара	Андерсон	[156]	
7,00			Хибер и Вернер	[161]
7,00			Келли	[75]
7,2			Сугинума и Сотодзакэ	[162]

Теплота возгонки карбонила никеля равна 9,55 ккал/моль [148].

Энтальпия и изобарные потенциалы фазовых превращений Ni(CO)₄. Энтальпия плавления карбонила никеля, по Спайсу, Ставели и Харроу [154], составляет 13,0 ккал/моль·град, энтальпия испарения 21,8 ккал/моль·град при 298°К и 22,18 ккал/моль·град при 315,6°К.

Изобарный потенциал испарения карбонила

$$\Delta Z_{исп. 298^\circ K} = 388 \text{ ккал/моль [148].}$$

Значения энтропий карбонила никеля по данным различных авторов приведены в табл. 296.

Таблица 296

ЭНТРОПИЯ Ni(CO)₄

Температура, °К	S_T^0 ккал/моль × град	Автор	Литературный источник
298	95,4	Спайс, Ставели, Харроу	[154]
298	97,0	Кравфорд	[159]
290	20,6		
316	99,1		
350	102,7	Спайс, Ставели, Харроу	[154]
400	107,7		
450	112,2		

Таблица 297

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ Ni(CO)₄ (ж)

T, °К	$H_T - H_{298}$ ккал/моль	$S_T - S_{298}$ ккал/моль × град
350	1850	5,72
400	3700	10,66
450	5590	15,11
500	7570	19,28

Энтальпия и энтропия Ni(CO)₄. Келли приводит значения изменения энтальпии и энтропии жидкого карбонила никеля (табл. 297).

Для Ni(CO)₄ (г) Келли [51] дает уравнение

$$H_T - H_{298} = 26,8T + 13,40 \cdot 10^{-3}T^2 - 9182, (298 - 500^\circ K).$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования Ni(CO)₄. Теплота образования определялась многими авторами, применявшими различные методики. Наиболее часто применялся метод определения теплоты образования через теплоту сгорания карбонила никеля.

Значения теплоты образования карбонила никеля из металла и окиси углерода по данным различных авторов приведены в табл. 298.

Таблица 298

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ni(CO)₄

$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Агрегатное состояние Ni(CO) ₄	Год	Метод определения	Автор	Литературный источник
38,6	Газ	1896	Из теплоты сгорания	Рейхер	[163]
32,0	»	1954	Из равновесий	Томлинсон	[164]
41,76		1902	—	Митташ	[150]
34,5	»	1955	Из равновесий	Валлис и Бейнон	[160]
39,1 ± 0,5		1957	Из теплоты сгорания	Фишер, Коттон и Вилькинсон	[165]

Продолжение табл. 298

$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Агрегатное состояние Ni (CO) ₄	Год	Метод определения	Автор	Литературный источник
34,5	Газ	1936	Прямое определение Косвенное определение	Монд	[157]
36,3	»	1936			
39,1 ± 39,6 44,9 ± 1,0	Жидк. (V=const)	1958	Из теплоты сгорания	Ормонт и Смагина	[166]
47,3 ± 1					
43,36	Жидк. (P=const)	1902	—	Митташ	[150]

Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах теплоту образования газообразного карбонила $\Delta H_{298}^0 = -36 \pm 3,0$ ккал/моль как среднюю из определений различных авторов.

Энтропии и свободные энергии реакции образования газообразного карбонила никеля приведены в табл. 299.

Томлинсон [164] привел уравнение для изобарного потенциала реакции образования карбонила никеля в зависимости от температуры:

$$\Delta Z_T^0 = -31\,972 + 87,92T.$$

§ 28. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Восстановление окислов никеля водородом

Глазер [167] нашел следующие температуры (начальные) восстановления окислов никеля водородом. Препарат состава Ni₂(OH)₄O восстановился уже при 50°С. При восстановлении Ni₂O₃ отмечена начальная температура 188° (Муассан раньше нашел 190°С, Моллер 192—197°С). При 198, 230 и 339°С тот же препарат давал воду — эти температуры приписаны соответственно началу восстановления Ni₃O₄, NiO и Ni₂O₃. Галло [168] отметил начало восстановления Ni₂O₃ при 95°С и NiO при 118°С.

Таблица 299
ЭНТРОПИЯ И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ Ni (CO)₄

$-\Delta S_{298}^0$ кал/моль-град	$-\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль	Автор	Литературный источник
99,3	5,400	Спайс, Ставели, Харроу	[154]
87,9	5,800	Томлинсон	[164]

Полное восстановление требует 5 ч при 500°С и 15—17 мин при 700°С (начало восстановления отмечалось по убыли давления в приборе с чувствительностью 1/75 мм рт. ст.). В присутствии влаги начало восстановления лежит при более высокой температуре: 120—122°С. При давлении водяного пара 93 мм начальная температура повышается до 130—135°С и восстановление идет гораздо медленнее.

Константы равновесия для реакции восстановления измеряли Фут и Смит [170], Шодрон [171], Велер и Балы [172], Пиз и Кук [133], Скапский и Дубровский [134], Богацкий [173], Ланге [47].

Ланге показал, что данные Шодрона [171], Велера и Балы [172] менее точны (не учтена термодиффузия и др.); следует взять среднее из результатов, полученных Скапским и Дубровским [134], Пизом и Куком [133] и Богацким [173].

Скапский и Дубровский методом Девиля получили следующие константы (средняя для реакций Ni + H₂O и NiO + H₂):

$t, ^\circ\text{C}$	500	550	600	650	700
K_p	21,6	17,3	13,4	11,7	9,8

Этим константам соответствует уравнение

$$\lg K = -\frac{4211}{4,571 T} + 0,0578.$$

Богацким [173] экспериментально определены составы равновесных газовых фаз реакции NiO + H₂ ⇌ Ni + H₂O при температурах 450, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С.

Согласно этим определениям:

$t, ^\circ\text{C}$	450	500	600	700	800	900	1000
$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	15,2	20,3	30,2	36,0	37,4	61,5	75,9

Зависимость константы равновесия изучаемой реакции от температуры удовлетворительно выражается следующей формулой, полученной методом наименьших квадратов:

$$\lg K_p = -\frac{1669}{T} + 2,803.$$

Богацким выведено также уравнение изобарного потенциала реакции восстановления закиси никеля водородом:

$$\Delta Z_T^0 = 4220,666 + 7,60T \lg T - 35,728T + 0,0,826T^2 - 0,0,37T^3.$$

Пиз и Кук [133] динамическим методом измерили константы равновесия реакции восстановления закиси никеля водородом с двух сторон и нашли:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 330 (325 \div 335) \text{ при } 485^\circ\text{C};$$

$$K_p = 240 (230 \div 250) \text{ при } 600^\circ\text{C}.$$

С помощью этих двух величин Пиз и Кук составили упрощенное уравнение для изобарного потенциала реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -3647 - 6,722T.$$

Ланге [47] для реакции $NiO(тв) + H_2 = Ni(\beta) + H_2O(г)$ приводит следующее уравнение изменения изобарного потенциала реакции:

$$\Delta Z_T^0 = 1620 + 1530T \lg T - 1,50 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,27 \cdot 10^5T^{-1} - 53,80T.$$

Ватанабе [137], комбинируя уравнения для свободных энергий реакций: $NiO + CO = Ni + CO_2$ (по собственным данным), $CO + 1/2O_2 = CO_2$, $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ получил для реакции $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 329 + 7,60T \lg T + 0,0_3826T^2 - 0,0_6375T^3 - 34,13T.$$

По этому уравнению вычислены ΔZ^0 и $\lg K_p$, приведенные в табл. 300.

Полученные величины K_p близки к числам Пиза и Кука. В японской литературе [177] приведены значения константы равновесия реакции $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ при температурах 250—600°C (табл. 301).

Таблица 300

ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ [137]

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta Z^0$ кал/моль	$\lg K_p$	K_p
25	298	4172	3,062	1150
450	723	8345	2,525	335
650	873	9570	2,397	249,5

Таблица 301

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ [177]

Температура, $^\circ\text{C}$	$\lg K_p$	$K_p^* = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
250	2,195	156,4
300	2,164	145,9
350	2,139	137,8
400	2,112	129,3
450	2,089	125,5
500	2,065	116,0
550	2,040	109,5
600	2,019	104,5

* Подсчитана авторами настоящего справочника.

Восстановление окислов никеля окисью углерода

Равновесие реакции $NiO + CO = Ni + CO_2$ изучалось Мейером и Шеффером [174], Шенком и Веселькоком [175], Ватанабе [137], Богацким [173], Фриком и Вейтбректом [48] и Ланге [47].

Мейер и Шеффер пропускали над закисью никеля, нагревавшейся до различных температур в фарфоровой лодочке в трубчатой электрической печи, газ, состоящий из 97,1% CO , и остаток неизвестного состава 2,9%. После циркуляции при различных температурах над закисью никеля этот газ имел следующий состав:

$t, ^\circ\text{C}$	416	625	700	731	936
$CO_2, \%$	98,0	98,2	98,1	98,1	97,6

Таким образом в работе Мейера и Шеффера [174] показано, что ниже 900°C окись углерода практически полностью переходит в CO_2 , восстанавливая NiO .

Шенк и Веселькок [175] достигли равновесия, выдерживая металлический никель в атмосфере угольного ангидрида в течение больших промежутков времени при 900°C. Результаты их исследований представлены в табл. 302.

Фрик и Вейтбрект изучали равновесие реакции $NiO + CO = Ni(\beta) + CO_2$, достигая его с двух сторон. Авторами учитывалась термодиффузия в интервале 700—1000°C. Они приводят уравнение константы реакции и среднее значение теплового эффекта реакции:

$$\lg K_p = \frac{2348,96}{T} - 0,0284,$$

$$\Delta H_{cp} = -10736 \text{ кал/моль}.$$

Ватанабе [137] статическим методом измерил константы равновесия при 663—852°C (табл. 303).

На основании экспериментально определенных констант равновесия реакции $NiO + CO \rightleftharpoons Ni + CO_2$ Ватанабе составил следующее уравнение свободной энергии этой реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -9771 + 11,77T \lg T - 0,0_28624T^2 + 0,0_631T^3 - 33,59T.$$

Таблица 302

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $NiO + CO = Ni + CO_2$ [175]

Продолжительность, ч	Состав конечной газовой фазы, %		$K_p^* = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$
	CO	CO_2	
71	1,15	38,85	85,95
45	1,09	98,91	90,74
96	1,01	98,99	98,01
69	1,09	98,91	90,74
53	1,05	98,95	94,24
72	1,02	98,98	97,04
66	1,04	98,96	95,17

* Подсчитана авторами настоящего справочника.

Таблица 303

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ
NiO + CO = Ni + CO₂ [137]

Температура	Состав равновесной газовой фазы, %		$K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$	K_p вычисленное	
	CO ₂	CO		по уравнению Ватанабе	по приближенному уравнению
°C	°K				
663	936	99,78	0,22	453,5	456,6
716	986	99,70	0,30	332,3	324,3
754	1027	99,61	0,39	255,4	259,2
793	1066	99,52	0,48	207,3	209,8
852	1125	99,37	0,63	157,7	156,5

Полученные опытным путем константы выражаются простым уравнением:

$$\lg K_p = \frac{2590}{T} - 0,1082.$$

Капустинским и Зильберманом [176] изучено равновесие обратной реакции окисления никеля угольным ангидридом. Константы равновесия, полученные ими, приведены в табл. 304.

Полученные Капустинским и Зильберманом значения сильно отличаются от данных Ватанабе.

Богацким [173] было изучено равновесие циркуляционным методом. Опыты восстановления закиси никеля смесью окиси углерода и угольного ангидрида и окисления металлического никеля угольным ангидридом проводились при температурах 500, 600, 700, 800, 900, 1000 и 1100° С. Полученные им результаты приведены в табл. 305.

Найденная экспериментально зависимость константы равновесия от температуры удовлетворительно выражается следующей формулой, полученной Богацким по методу наименьших квадратов:

$$\lg K_p = \frac{1735,1}{T} + 0,49935.$$

Получены также уравнения изменения теплосодержания и свободной энергии реакции восстановления закиси никеля окисью углерода:

$$\Delta H_T^0 = -5879,334 - 5,11T + 0,023624T^2 - 0,062T^3,$$

Таблица 304

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [176]

Температура °C	$K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$	$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ *
612	0,0172	58,12
667	0,0217	46,08
677	0,0211	47,38
733	0,0269	37,21
798	0,0358	27,93
802	0,0345	28,98
883	0,0467	21,37
943	0,0521	19,20

* Пересчитано авторами настоящего справочника.

$$\Delta Z_T^0 = -5879,334 - 11,77T \lg T - 36,268T - 0,023624T^2 + 0,062T^3.$$

Ланге [47], используя данные Ватанабе [137], Фрика и Вейт-бректа [48], Шенке и Веселькока [175], получил уравнение изменения изобарного потенциала реакции NiO + CO = Ni(β) + CO₂:

$$\Delta Z_T^0 = -10000 + 7,56T \lg T - 1,29 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,42 \cdot 10^5 T^{-1} - 22,58T$$

и привел значения константы реакции:

T, °K	1044	1062	1158	1289
K _p	166,8	153,3	99,3	62,5

Таблица 305

ЗНАЧЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [173]

Температура		Состав равновесной газовой фазы, %		$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$	K_p вычисленная по уравнению
°C	°K	CO ₂	CO		
500	773	99,82	0,18	554,6	554,5
600	873	99,68	0,32	310,8	304,9
700	973	99,48	0,52	192,7	189,5
800	1073	99,24	0,76	130,9	128,2
900	1173	98,98	1,02	96,95	93,7
1000	1273	98,66	1,34	73,87	71,8
1100	1373	98,28	1,72	57,2	57,4

Таблица 306

ЗАВИСИМОСТЬ K_p ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ NiO + CO = Ni + CO₂ [173]

Температура, °C	$\lg K_p$	$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ *
250	4,520	33100
300	4,127	13240
350	3,799	6300
400	3,521	3310
450	3,277	1890
500	3,066	1160
550	2,882	760
600	2,720	524

* Подсчитано авторами настоящего справочника.

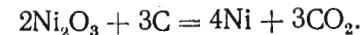
В японской литературе [177] приводятся значения константы равновесия реакции NiO + CO = Ni + CO₂ при температурах 250—600° С (табл. 306).

Экспериментальные данные хорошо выражаются уравнением

$$\lg K_p = \frac{2348,96}{T} + 0,0284.$$

Восстановление окислов никеля углеродом

Восстановление происходит по реакции



При нагревании смеси Ni₂O₃ и С не обнаруживается никаких скачков или замедлений, несмотря на то, что восстановление

идет между 620 и 820°С с образованием NiO, может быть вследствие того, что тепловой эффект реакции очень мал:

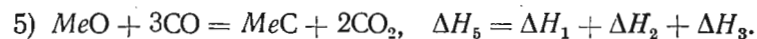
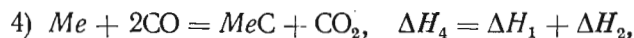
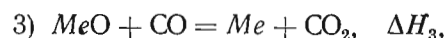
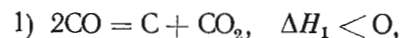


При нагревании NiO + C реакция (эндотермическая) протекает гладко и без остановок. Очевидно, она идет медленно, и протекает в пределах 625—825°С.

Система Ni—C—O

Соображения общего порядка приводят к возможности схематически изобразить вероятный вид диаграммы равновесия этой системы [174].

В системе Me—C—O (см. рисунок) с одним окислом и одним карбидом мы имеем следующие реакции [87]:



Для констант равновесия этих пяти реакций при $P = \text{const}$ имеются уравнения ($P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}} - P_{\text{CO}}$):

$$1) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{\Delta H_1}{RT^2} dT,$$

откуда

$$\left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_1 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{2P - P_{\text{CO}}} \left(-\frac{\Delta H_1}{RT^2}\right);$$

$$3) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{\Delta H_3}{RT^2} dT$$

$$\left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_3 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{P} \left(-\frac{\Delta H_3}{RT^2}\right);$$

$$4) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{\Delta H_4}{RT^2} dT,$$

$$\left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_4 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{2P - P_{\text{CO}}} \left(-\frac{\Delta H_4}{RT^2}\right);$$

$$5) d \ln \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^3} = \frac{\Delta H_5}{RT^2} dT,$$

$$\left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_5 = \frac{P_{\text{CO}}(P - P_{\text{CO}})}{3P - P_{\text{CO}}} \left(-\frac{\Delta H_5}{RT^2}\right).$$

Пусть газовая смесь имеет состав CO_x , т. е. состоит из $(x-1)$ частей CO_2 и $(2-x)$ частей CO . Для x имеется условие $1 \leq x \leq 2$. Тогда $P_{\text{CO}} = (2-x)p$ и $P_{\text{CO}_2} = (x-1)p$; $p - P_{\text{CO}} = (x-1)p$; $2p - p_{\text{CO}} = xp$.

Заменяя парциальные давления в уравнениях (1—5), получаем

$$1) \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_1 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} (x+1)P \left(-\frac{\Delta H_1}{RT^2}\right);$$

$$3) \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_3 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} x(x+1)P \left(-\frac{\Delta H_3}{RT^2}\right);$$

$$4) \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_4 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} (x+1)P \left(-\frac{\Delta H_4}{RT^2}\right);$$

$$5) \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_5 = \frac{(2-x)(x-1)}{x(x+1)} xP \left(-\frac{\Delta H_5}{RT^2}\right).$$

Сравнивая правые части уравнений, мы видим, что легко установить следующие правила для левых частей, т. е. наклонов кривых ($P_{\text{CO}} - T$) при постоянном p .

Примем ΔH_2 положительным, тогда в точке пересечения всех пяти кривых (соответствующей инвариантной системе из пяти фаз Me, MeO, MeC, C и газ) мы имеем определенные общие для всех кривых значения P_{CO} и p , для наклонов же кривых имеем (x положительно):

$$1) \left(\frac{dP}{dT}\right)_4 > \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_1;$$

$$2) x(x+1)(-\Delta H_3) - x(-\Delta H_5) = x[x(-\Delta H_5) - (x+1)(-\Delta H_4)]$$

или

$$\left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_3 - \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_5 = x \left[\left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_5 - \left(\frac{dP_{\text{CO}}}{dT}\right)_4 \right],$$

а так как x положительно, то производные по всей величине располагаются в таком порядке:

$$\left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_3 > \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_5 > \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_4$$

или в обратном порядке:

$$\left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_3 < \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_5 < \left(\frac{dP_{CO}}{dT}\right)_4.$$

Комбинируя условия 1 и 2, получаем следующие четыре возможных распределения производных 1, 3, 4 и 5 по величине 4153, 4513, 4531 и 3541.

Соответствующие условия для теплот реакций будут:

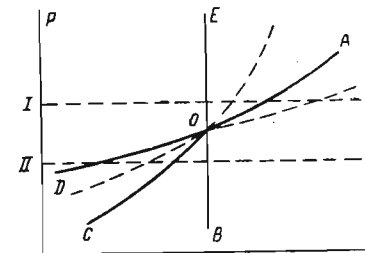
- 1) $-\Delta H_1 + x\Delta H_2 > -x\Delta H_3,$
- 2) $-\Delta H_1 > -x\Delta H_3 > -\Delta H_1 + x\Delta H_2,$
- 3) $-\Delta H_1 - \Delta H_2 > -x\Delta H_3,$
- 4) $-x\Delta H_3 > -\Delta H_1 - \Delta H_2.$

Для системы Ni—C—O имеем следующие тепловые эффекты $-\Delta H_1 = 42\,100$ (из данных Мейера и Шеффера); $-\Delta H_2 = 7400$ [оценка Мейера и Шеффера из данных для реакции $Ni + 2CO = NiC(?) + CO_2$]; $-\Delta H_3 = 10\,100$ (из теплот образования NiO и горения CO). Эти величины удовлетворяют первому из четырех выше выведенных условий. При этом приходится предположить, что последняя величина, относящаяся к комнатной температуре ($-\Delta H_3$), не изменится заметно при переходе к температуре пятерной точки ($\sim 420^\circ C$), к которой относятся $-\Delta H_1$ и $-\Delta H_2$. Впрочем изменение $-\Delta H_3$ с температурой, необходимое для нарушения неравенства (1), должно быть очень велико. Найденным условиям удовлетворяет схематическая диаграмма системы Ni—C—O.

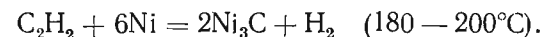
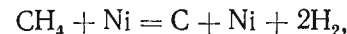
Разрезы предлагаемой диаграммы при постоянных давлениях (I—большем и II—меньшем, чем давление пятерной точки) изображены на рисунке и позволяют решить вопрос о том, больше или меньше атмосферного давление пятерной точки.

Сооставляем величины процентов CO для 3-й и 4-й реакций при $p = 1$ ат. Для 3-й реакции [174] имеем при $936^\circ C < 2,4\%$ CO, переходя к $420^\circ C$ (при $\Delta H_3 = 10\,100$), получаем $\ll 0,1\%$ CO. Для 4-й реакции имеем при $420^\circ C$ по данным тех же авторов $0,7\%$ CO. Отсюда ясно, что кривая Me—MeO—газ лежит при атмосферном давлении ниже, чем кривые Me—MeC—газ и Me—C—газ, пересекающиеся в пятерной точке, т. е. пятерная точка лежит при давлении, значительно превышающем атмосферное.

Вероятный вид диаграммы равновесия $P-T$ в системе Me—C—O, по Мейеру и Шефферу [175]. Линии OA, OB, OC, OD и OE изображают равновесие между Me, MeO, C и газом; Me, MeC, C и газом; Me, MeC и MeO; MeC, MeO, C и газом и Me, MeO, C и газ соответственно



Было найдено, что при воздействии окиси углерода на металлический никель ниже температуры разложения Ni_3C образуется этот последний с избытком углерода, равным $6,4\%$ от стехиометрического, причем плотность и решетка чистого Ni_3C сохраняются. Изучены также реакции:

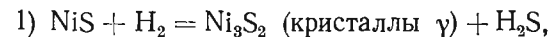


Восстановление NiS водородом

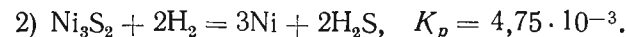
Еллинек и Цаковский [93] обычным динамическим методом нашли константы восстановления при 515 и $630^\circ C$, соответственно равными $K_{515^\circ C} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 8,06 \cdot 10^{-2}$ и $K_{630^\circ C} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 4,3 \cdot 10^{-2}$.

По мнению авторов, первая константа соответствует переходу NiS в более бедный серой сульфид Ni_6S_5 или Ni_3S_2 . При $630^\circ C$ происходит переход от этого сульфида к металлическому никелю, который найден в лодочке после опытов. Этим можно объяснить понижение константы при повышении температуры.

Булгакова и Герасимов [178] измеряли тем же методом равновесие $NiS + H_2$ при 685 и $800^\circ C$. При $685^\circ C$ отмечены две величины констант, отвечающие реакциям:

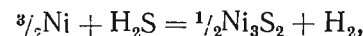


$$K_p = 9,6 \cdot 10^{-3};$$

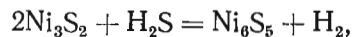


При $800^\circ C$ не удалось добиться постоянной величины K_p .

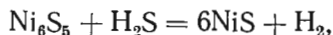
Позднее Розенквист [89] изучил взаимодействие никеля и его сульфидов с сероводородом и дал выражения для изобарного потенциала реакций:



$$\Delta Z_T^0 = -18040 + 7,70T, \quad (400 - 535^\circ\text{C});$$

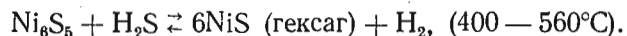


$$\Delta Z_T^0 = -3050 + 1,85T, \quad (400 - 525^\circ\text{C});$$

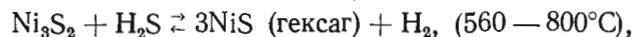


$$\Delta Z_T^0 = -5220 + 3,46T, \quad (400 - 560^\circ\text{C}).$$

Лаффит [179], изучая статическим методом равновесие



и



установил, что при 560°C Ni_6S_5 превращается в Ni_3S_2 .

Восстановление NiS окисью углерода

Изучение реакции $\text{NiS} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{COS}$ затруднено тем обстоятельством, что получающийся металлический никель является катализатором для реакции распада CO на CO_2 и C.

Таблица 307

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Температура		$K_p = \frac{P_{\text{COS}}}{P_{\text{CO}}}$	Твердая фаза
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
700	973	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$\text{NiS} + \text{Ni}_3\text{S}_2(\gamma)$
1060	1333	$0,69 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ni(тв)} + \text{расплав}$
1200	1473	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ni(тв)} + \text{расплав}$

Исследования Герасимова и Булгаковой [178] показали, что в условиях опыта (пропускание CO над NiS) реакция идет очень медленно, и количество CO_2 во много раз меньше равновесного. Если считать, что между неразложившейся окисью углерода и NiS достигается равновесие, то получают следующие величины констант равновесия (табл. 307).

Восстановление NiCl₂ водородом

Реакция $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$ изучалась в работах Берже и Крю [112], Еллинека и Улота [115], Сано [108], Фихте [102], Шукарева, Толмачевой, Оранской [109].

В первой работе, проводимой статистическим методом, измеряли изменение объема при реакции и вычисляли концентрацию хлористого водорода и константу K_p . Опыты проводили

при температурах $209-435^\circ\text{C}$, общее давление $30-700$ мм рт. ст., равновесие достигалось с обеих сторон. Средние величины приведены в табл. 308.

Таблица 308

K_p РЕАКЦИИ $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$, ПО БЕРЖЕ И КРЮ [112]

Температура $^\circ\text{C}$	K_p	$\lg K_p$	Температура, $^\circ\text{C}$	K_p	$\lg K_p$
310	0,0067	-2,174	395	0,159	-0,7986
340	0,023	-1,638	445	0,884	-0,0535

Еллинек и Уолт [115] определили константу равновесия динамическим методом. Их результаты представлены в табл. 309.

Таблица 309

K_p РЕАКЦИИ $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$, ПО ЕЛЛИНЕКУ И УЛОТУ

Температура		$\lg K_p$	$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$	ΔZ_T^0 , ккал/моль
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$			
300	573	-2,574	0,00267	-88,9900 Реакция $\text{NiCl}_2(\text{тв}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}(\alpha) + 2\text{HCl}(\text{г})$ -90,20
350	623	-1,398	0,0400	-64,62. Реакция $\text{NiCl}_2(\text{тв}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}(\beta) + 2\text{HCl}(\text{г})$
450	723	-0,136	0,731	

Данные Еллинека и Уолта удовлетворительно совпадают с данными Берже и Крю и описываются уравнением

$$\lg K_p = -\frac{29642}{4,571T} + 1,75 \lg T + \frac{0,006}{4,571} T^2 + 3,93.$$

Сано [108] изучал равновесие реакции



при температурах $661-762^\circ\text{K}$. Полученные им результаты представлены в табл. 310.

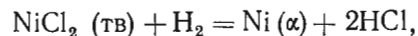
Таблица 310

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ ПО ДАННЫМ САНО [108]

Температура		$\lg K_p$	$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$	ΔZ_T^* ккал/моль
°C	°K			
338	661	-0,8016	0,158	+24,20
436	709	-0,1783	0,663	+57,50
465	738	+0,1985	1,58	-66,90
487	760	+0,4141	2,597	-143,0
489	762	+0,4345	2,72	-151,0

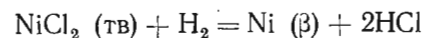
* Подсчитано авторами настоящего справочника.

Фихте, используя в основном данные Сано, приводит следующие уравнения изменения изобарного потенциала реакций восстановления хлористого никеля водородом:



$$\Delta Z_T^0 = 33\,020 + 16,29T \lg T - 2,93 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 89,72T$$

и для реакции



$$\Delta Z_T^0 = 31\,430 + 7,40T \lg T + 0,45 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,5 \cdot 10^5 T^{-1} - 65,24T.$$

Щукарев, Толмачева и Оранская [109] определяли реакцию восстановления хлорида никеля водородом циркуляционным методом при температурах 300—550°С. Их данные приведены в табл. 311.

Таблица 311

ЗАВИСИМОСТЬ К РЕАКЦИИ $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [109]

Температура		$\lg K_p$	$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}$	ΔZ ккал/моль
°C	°K			
300	573	-1,88	0,013	+4929
350	623	-1,11	$0,078 \pm 0,005$	+3163
420	693	-0,23	$0,59 \pm 0,01$	+725
450	723	+0,09	1,23	-298
470	743	+0,30	2,00	-1020
500	773	+0,60	$4,00 \pm 0,07$	-2129
550	823	+0,99	9,8	-3703

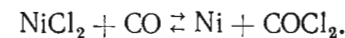
Авторами [109] получены значения энтальпии и энтропии реакции в интервале 480—550°С, соответственно равные +25,14 ккал/моль и +35,2 э. е.

Бюсси [79] вывел уравнение изобарного потенциала для реакции $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{Ni} (\text{тв}) + 2\text{HCl} (\text{г})$ в интервале температур 298—1260°К:

$$\Delta Z_T^0 = 29075 + 6,15T \lg T - 58,53T, (\pm 0,8 \text{ ккал/моль}).$$

Восстановление NiCl_2 окисью углерода

Балладен, Ноли и Соммарива [180] динамическим путем изучили равновесие реакции



Значения констант $K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}}}$ при 450, 500 и 550°С

приведены в табл. 312.

Таблица 312

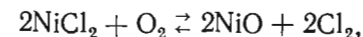
K_p РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА, ПО ДАННЫМ [180]

Температура		K_p	ΔZ_T^0 ккал/моль	$\lg K_p$	$\lg P_{\text{Cl}_2}$
°C	°K				
450	723	0,29	+1782	$\bar{1},4624$	2,698
500	773	0,79	+362	$\bar{1},8976$	1,666
550	823	1,12	-185,3	0,04922	2,286

При сопоставлении этих констант с константами диссоциации фосгена получаются невероятные значения констант диссоциации хлористого никеля. Белладен с сотрудниками объясняют это тем, что, вероятно, изучаемая реакция протекает более сложно.

Окисление NiCl_2

Окисление хлорида никеля было изучено Еллинеком и Рудатом [113] обычным динамическим методом и Смирновым и Тихоновым [181] циркуляционным методом. Реакция идет по уравнению



минуя стадию образования оксихлоридов.

Константа равновесия реакции $K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}}$ определена для температур 400, 450, 500, 550, 600 и 650°С (табл. 313).

Таблица 313

ЗАВИСИМОСТЬ K_p ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ $\text{NiCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NiO} + 2\text{Cl}_2$

Температура		По Еллинеку, Рудату		По Смирнову, Тихонову	
°C	°K	$\lg K_p$	K_p	$\lg K_p$	K_p
400	673	$\bar{6},23045$	0,0 ₅ 17	$\bar{5},35603$	0,0 ₄ 227
450	723	$\bar{5},91169$	0,0 ₄ 816	$\bar{4},31175$	0,0 ₃ 205
500	773	$\bar{4},93952$	0,0 ₃ 87	$\bar{3},06446$	0,00116
550	823	$\bar{3},45332$	0,0 ₂ 284	$\bar{3},72754$	0,00534
600	873	$\bar{2},00860$	0,0102	$\bar{2},30103$	0,0200
650	923	$\bar{2},55267$	0,0357	$\bar{2},78533$	0,0610

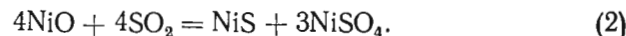
Следует предпочесть данные Смирнова и Тихонова [181], где устранена термодиффузия.

Смирнов и Тихонов предлагают уравнение зависимости константы равновесия реакции окисления хлорида никеля от температуры в интервале температур 400—650°С:

$$\lg K_p = -\frac{8750}{T} + 8,32.$$

Окисление сульфида никеля

Изучению равновесия в системе Ni—S—O посвящена работа Шенка и Рауба [182], изучивших статическим методом равновесие реакций:



Реакция взаимодействия NiO и NiS, обратная первой, отмечена Гессе [183], который нашел, что реакция начинается выше 1400°С; чистый никель не удается получить даже при 1700°С — остается до 8% S. Шенк и Рауб отметили начало взаимодействия Ni с SO₂ при 500°С, причем при 550°С никель и в течение восьми дней полностью переходит в смесь NiO + NiS (при атмосферном давлении SO₂). Обратное разложение NiO + NiS заметно при 480—490°С. Равновесное давление устанавливается точно и быстро (меньше 2 ч) и воспроизводится для разных образцов.

Таблица 314

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ
ОКИСЛЕНИЯ NiS

Температура, °C	P , мм рт. ст.	Температура, °C	P , мм рт. ст.
492	2,5	592	55,7
512	3,7	612	135
532	5,2	623	221
552	9,1	631	308
563	17	641	413
572	24	655	739

Эти величины p достигаются только при больших исходных отношениях SO₂ : Ni. При меньших количествах SO₂ значения давления совпадает с величинами, приведенными в табл. 314, лишь при низких температурах, при более высоких температурах они не достигают прежних величин и дают кривые, зависящие от первоначального отношения SO₂ : Ni. По-видимому, при недостатке SO₂ образуются не Ni, а смешанные кристаллы γ -сульфиды, т. е. фаза переменной концентрации.

В первом случае имеются три фазы: NiS, NiO и Ni₃S₂ (фаза γ), всего вместе с паром четыре фазы и это трехкомпонентная система унвариантна, т. е. каждой температуре соответствует определенная упругость пара.

При недостатке SO₂ образуются всего две твердые фазы NiO и Ni₃S₂ (фаза γ) и система бивариантна. В зависимости от исходных количеств состав γ -фазы будет различным и соответственно изменяется упругость диссоциации.

Полное обессеривание смеси NiS + NiO невозможно, так как над образующимися γ -кристаллами при отведении SO₂ давление диссоциации падает до очень малой величины, соответствующей моновариантной системе Ni—NiO— γ -кристаллы, насыщенные Ni, т. е. имеющей состав, отвечающий пограничной кривой между полем γ -фазы и гетерогенным полем ($\beta + \gamma$) (см. диаграмму системы Ni—S).

При 632 и 592°С были проведены измерения по методу изотермического расщепления, т. е. из препарата постепенно удалялись измеряемые количества SO₂ и определялось давление. Первоначальное содержание серы 50% (атомн.) при расчете на смесь, за вычетом содержания NiO. При содержании S, равном 43,8 и 44,4% (атомн.) соответственно, давление, до тех пор бывшее постоянным, начинает падать; по-видимому, NiS исчезает и образуются смешанные кристаллы переменного состава.

Давления SO₂ в той области, где они постоянны, при данной температуре для реакции (1) выражаются уравнением

$$\lg P = -\frac{61700}{4,571T} + 14,53.$$

При $T = 690^\circ \text{K}$ ($t = 420^\circ \text{C}$) прямая $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет небольшой излом, видимо, соответствующий появлению новой фазы, может быть Ni_6S_5 .

Для реакции $\text{NiS} + 2\text{NiO} = 3\text{Ni} + \text{SO}_2$ теплота, вычисляемая из калориметрических данных, равна $62\,100 \text{ кал}$ — близка по величине к теплоте, получаемой при реакции (1).

При более высоких давлениях SO_2 устанавливается равновесие: $4\text{NiO} + 4\text{SO}_2 = \text{NiS} + 3\text{NiSO}_4$.

Измеренные давления SO_2 для этой реакции отвечают уравнению

$$\lg P = -\frac{44\,950}{4,571T} + 12,98.$$

Глава V

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 29. ВИСМУТ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 208,980$) [1]

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

Кристаллическая структура висмута. Коген и Мосвельд [6] дилатометрически нашли точку превращения при 75°C : $\text{Bi}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Bi}(\beta)$. Коген нашел также точки превращения при 81 и 90°C у различных по термической обработке образцов.

Вюршмидт [7] подтвердил температуру превращения 75°C дилатометрическими измерениями над амальгамами и нашел также, что при распылении Bi переходит в β -модификацию.

Хедвалль, Гедин и Андерсон [8] нашли, что скорость взаимодействия Bi с HNO_3 резко возрастает при 75°C . Енеке [9] отмечает превращение при 112 — 135°C . Ряд авторов опровергает наличие точек превращения. Измерения электропроводности (Бореллиус и Линд [10]) и теплосодержания (Вюст, Майтен, Дюрер [11]) дают плавные кривые вплоть до точки плавления.

Друкер [12] измерял отношения температурного коэффициента электропроводности и теплоемкости и нашел три максимума — при 75 , 110 и 150°C , соответствующие точкам превращения, найденным Когеном (75°C) и Енеке.

Однако последующие исследования показали, что отмечавшиеся точки перехода обусловлены внутренними напряжениями, а аномалия свойств висмута в интервале 75 — 112° связана с его рекристаллизацией. М. П. Славинский [13] приводит данные, показывающие, что при обычном давлении полиморфные превращения у висмута отсутствуют.

С повышением давления висмут испытывает полиморфные превращения как при повышенных, так и при комнатных температурах [14—17]. Банди [18], исследуя фазовую диаграмму Bi при давлениях до $130\,000 \text{ кг/см}^2$ и температурах до 500°C , установил восемь модификаций висмута. Дальнейшее уточнение фазовой

диаграммы висмута произведено Е. Г. Понятовским [19], Н. Б. Брандт и Н. И. Гинзбург [167], Г. Х. Пановой, С. С. Секайном, Л. Ф. Верещагиным [168], А. И. Хитаровым [169].

Для устойчивой модификации [1, 2, 3] тип структуры $A7$, пространственная группа $R3m$ или D_{3d}^5 (ромбоэдрическая, типа мышьяка), количество атомов в элементарной ячейке 6.

Параметры решетки при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	a, kX	α
18,5	4,7356	$57^\circ 14,2'$
25,0	4,7364	$57^\circ 14,2'$

При 25°C атомный параметр равен $0,237 kX$, кратчайшее расстояние между атомами одного слоя $3,10 kX$, разных слоев $3,47 kX$.

Для неустойчивой модификации [1, 3, 4, 5] тип структуры — гексагональная $A7$, пространственная группа D_{3d}^5 , количество атомов в элементарной ячейке 6.

Параметры решетки при 25°C , kX : $a = 4,5367_4$, $c = 11,8383_4$, $c/a = 2,6095$.

Таким образом, в этом вопросе существует явное противоречие: структуры установлены, а полиморфизм отрицается.

Плотность висмута. Величины плотности твердого и жидкого висмута, полученные различными исследователями, представлены соответственно в табл. 315 и 316.

Таблица 315

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО ВИСМУТА

Плотность g/cm^3	Температура $^\circ\text{C}$	Модификация, вид, состояние	Год	Литературный источник
9,867	18	Совершенно чистый	1898	[23]
9,78	18	с 0,03% Sb	1900	[24]
9,78143	20	Перегретый в вакууме	1902	[25]
10,46	-190	Химически чистый	1903	[26]
9,66				
9,8522	16	Проволока пресованная	1903	[27]
9,8354	16	Проволока отожженная		
9,785	19	Чистейший	1908	[28]
9,81934	23,1	Химически чистый [26]	1910	[29]
9,806	25	Технический	1919	[30]
10,055	18,5	Перегретый в вакууме [25] и превращенный в проволоку	1920	[31]
9,83	20	Монокристалл	1931	[22]
9,8	20	Усредненные данные	1961	[186]
9,74	271			

Таблица 316

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО ВИСМУТА

Плотность g/cm^3	Температура $^\circ\text{C}$	Год	Литературный источник	Плотность g/cm^3	Температура $^\circ\text{C}$	Год	Литературный источник
10,067	Точка плавления	1961	[199]	9,75	500	1922	[34]
10,064		1890	[32]	9,63	600		
10,07		1961	[186]	9,51	700		
10,03		300	1960	[21]	9,40		
9,87	400	1914	[33]	9,20	960	1961	[186]

Данные по плотности висмута при комнатной температуре, рекомендуемые в различных справочниках [1, 13, 20, 21, 199], колеблются в пределах $9,747—9,840 g/cm^3$. Славинский [13] приводит следующие цифры, характеризующие плотность жидкого висмута при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	271	320	365	426	472	600
$d, g/cm^3$	10,07	10,0	9,95	9,88	9,82	9,430

Расхождение между цифровыми значениями плотности жидкого висмута, полученными различными исследователями, не изменяет принципиально хода кривой зависимости плотности $V_l(j)$ от температуры: плотность проходит через максимум вблизи точки плавления и закономерно понижается при дальнейшем повышении температуры.

Страус и Ричардс [207] на основе своих опытных данных составили уравнение зависимости плотности жидкого висмута от температуры в интервале $400—800^\circ\text{C}$:

$$d = 10,3940 - 1,2361 \cdot 10^{-3}T.$$

Коэффициент термического расширения висмута. Коэффициент линейного расширения висмута в направлении тригональной оси, согласно [13], при температурах $0—260^\circ\text{C}$ составляет $(11,8—12,2) \times 10^{-6}$ и с повышением давления уменьшается. В справочнике [20] при 20°C рекомендуется величина коэффициента линейного расширения $13,45 \times 10^{-6}$.

О коэффициенте линейного расширения монокристалла висмута см. в работе [37].

Коэффициент объемного расширения жидкого висмута, согласно [13], в интервале температур $300—800^\circ\text{C}$ составляет $12,6 \times 10^{-6}$.

Чиркин [222] для чистого висмута рекомендует следующие значения коэффициента линейного расширения α :

$t, ^\circ\text{C}$	От -185 до -15	20—100
$\alpha \times 10^6, 1/\text{град}$	13,0	13,4

Поверхностное натяжение висмута. Величины поверхностного натяжения висмута, определенные при различных условиях [38], приведены в табл. 317.

Таблица 317
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВИСМУТА

Температура $^\circ\text{C}$	σ эрг/см^2	$\frac{d\sigma}{dt}$	Условия определения	Литературный источник
340—472	378	-0,063 ($t - 269$)	Атмосфера H_2 . Максимальное давление в капле	[39]
300	368	От 0,042 при 270°C до 0,064 при 500°C	Вакуум. Максимальное давление в капле	[40]
300	388	-0,073	Атмосфера H_2 . Максимальное давление в газовом пузырьке	[41]
583	354	—	То же	[42]
700 ÷ 850	346	—	Атмосфера CO_2 . Капиллярное поднятие	[43]
280	392	—	Атмосфера H_2 . Отрыв кольца	[44]
340	384	—	То же	[44]
На 50—80° выше t плавления	380 ± 10	—	Максимальное давление в пузырьке	[197]
<i>Рекомендуемые величины</i>				
300	376	—	—	[186]
500	363			
780	344			

Температура плавления висмута. Данные измерений температуры плавления висмута различными авторами приведены в табл. 318.

Таблица 318

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВИСМУТА

Температура		Год	Литературный источник	Температура		Год	Литературный источник
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$			$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
271,5	544,7	1890	[32]	$271 \pm 0,15$	$544,2 \pm 0,15$	1916	[55]
269,2	542,4	1899	[45]	271	544,2	1920	[56]
268	541,2	1904	[46]	270,5	543,7	1922	[57]
269	542,2	1905	[47]	269	542,2	1926	[58]
269	542,2	1906	[48]	271,3	544,5	1950	[59]
269,2	542,4	1907	[49]	<i>Рекомендуемые величины</i>			
271,5	544,7	1908	[50]	271	—	—	[186]
270	543,2	1911	[51]	271,3	—	—	[143]
271	544,2	1912	[52]	—	544,5	—	[144]
272	545,2	1913	[53]	271,0	544,2	—	[159]
272	545,2	1916	[54]	—	544	—	[170]

Зависимость температуры плавления висмута от давления

Тамман [46] дает уравнение зависимости температуры плавления висмута от давления (в интервале до 3000 кг/см^2):

$$\Delta t^\circ = -0,00386 (p - 1).$$

Значения, полученные по этому уравнению, следующие:

$p, \text{ кг/см}^2$	965	980	985	1975	2005	2015	2420	2860	3000
$\Delta t, ^\circ\text{C}$	3,9	3,7	4,3	8,0	7,3	8,0	9,6	10,6	11,4

Джонстон и Адам [60] установили, что температура плавления уменьшается приблизительно на $3,56^\circ\text{C}$ при увеличении давления на 1000 ат , и в интервале до 2000 кг/см^2 дают следующее уравнение:

$$\Delta t^\circ = -0,003548 p.$$

Величины, полученные по этому уравнению, приведены в табл. 319.

По Бриджмену [61], в области давлений до 12000 кг/см^2 имеем следующие величины:

Давление, ат	1	1000	2000	3000	6000	9000	12000
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	271	267,5	263,8	260,0	247,6	233,8	218,3

Таблица 319

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ [60]

Давление, атм	Изменение температуры, °С		Температура плавления, °С	Давление, атм	Изменение температуры, °С		Температура плавления, °С
	наблю- даемое	вычис- ленное			наблю- даемое	вычис- ленное	
1	—	—	270,7	1480	5,20	5,25	—
500	1,66	1,77	267,71	1550	5,33	5,50	264,4
998	3,66	3,54	—	2010	7,19	7,12	262,18
1000	3,70	3,55	265,67				

В последних работах [14—19] установлено, что при больших давлениях (порядка 100 000 кг/см²) температура плавления начинает повышаться (см. диаграмму в работе [19]).

Палатник и Комник [195] установили следующую зависимость температуры плавления высокодисперсных изолированных кристаллитов висмута, полученных при конденсации молекулярного потока в вакууме:

$$\Delta T = 2,6 \cdot 10^{-5} \frac{1}{2r},$$

где r — радиус сферических кристаллов в Å.

Максимальное снижение температуры плавления, наблюдавшееся авторами [195], составляло 55°.

Давление насыщенного пара и температура кипения

Давление пара висмута. В атмосфере азота висмут начинает заметно испаряться при 1400°С [67]. По Кальбауму [68], висмут начинает возгоняться ниже точки плавления стекла при давлениях 0,001—0,00004 мм рт. ст. В вакууме испарение начинается при 540°С [69]. По Мюсселлеану [70], при давлении 0,002 мм рт. ст. испарение начинается при 608—633°С.

Мартьянович [187] с помощью масс-спектрометра показал, что в парах висмута находится значительное количество двухатомных молекул, доля которых с изменением температуры меняется, проходя через максимум. В табл. 320 и 321 представлены результаты измерения давления пара висмута, полученные различными авторами.

Таблица 320

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВИСМУТА

Температура		P, мм рт. ст.	Метод	Год	Ссылка
°С	°К				
<i>Жидкий висмут</i>					
470	743,2	0,158 · 10 ⁻³	Метод Ленгмюра	1948	[188]
540	813,2	10 ⁻³	Вычислено	1917	[62]
515	788,2	0,521 · 10 ⁻³	Метод Ленгмюра	1948	[188]
620	893,2	10 ⁻²	Вычислено	1917	[62]
575	848,2	4,92 · 10 ⁻³	Метод Ленгмюра	1948	[188]
580	853,2	5,02 · 10 ⁻³			
610	883,2	12,03 · 10 ⁻³			
630	903,2	20,4 · 10 ⁻³			
696,6	969,8	1,66 · 10 ⁻³	Метод Кнудсена	1946	[189]
705	978,2	83,2 · 10 ⁻³	Метод Ленгмюра	1948	[188]
720	993,2	0,1	Вычислено	1917	[62]
840	1113,2	1			
990	1263,2	10			
1130	1403,2	50			
1200	1473,2	100	По точкам кипения	1909	[63]
1200	1473,2	102			
1210	1483,2	63	По потере веса	1919	[64]
1290	1563,2	126			
1310	1583,2	257	По точкам кипения	1909	[63]
1385	1658,2	300			
1410	1683,2	406	По потере веса	1919	[64]
1420	1693,2	760			
1420	1693,2	760	По точкам кипения	1909	[63]
1440	1713,2	760			
1490	1763,2	657	Вычислено	1917	[62]
1490	1763,2	756			
1490	1763,2	758	По потере веса	1919	[64]
1506	1779,2	760			
<i>Твердый висмут</i>					
206	479,2	0,550 · 10 ⁻¹⁰	Метод изотопного обмена	1957	[191]
212	485,2	0,525 · 10 ⁻¹⁰			
229	502,2	3,07 · 10 ⁻¹⁰			
234	507,2	3,79 · 10 ⁻¹⁰			
239	512,5	5,89 · 10 ⁻¹⁰			
242	515,2	8,87 · 10 ⁻¹⁰			
243	516,2	19,8 · 10 ⁻¹⁰			
252	525,2	15,5 · 10 ⁻¹⁰			
255	528,2	23,5 · 10 ⁻¹⁰			
257	530,2	19,4 · 10 ⁻¹⁰			
259	532,2	18,1 · 10 ⁻¹⁰			

Таблица 321

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКОГО ВИСМУТА
ПО ДАННЫМ ИОСИЯМА [193]

t, °C	Давление пара × 10 ³ мм рт. ст.		t, °C	Давление пара × 10 ³ мм рт. ст.	
	Bi ₂	Bi		Bi ₂	Bi
640	1,599	1,037	680	4,077	3,717
656	2,017	1,432	690	5,108	5,042
660	2,620	2,029	700	6,377	6,793
670	3,256	2,742			

Таблица 322

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА
ВИСМУТА (УСРЕДНЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ)
ПО ДАННЫМ СТЭЛЛА [163]

t, °C	P мм рт. ст.	t, °C	P мм рт. ст.
1021	1	1240	60
1099	5	1271	100
1136	10	1319	200
1177	20	1370	400
1217	40	1420	760

Сглаженные величины давлений пара висмута, рекомендованные Стэллом [163], представлены в табл. 322.

Температура кипения при атмосферном давлении, по Кубашевскому и Эвансу [143], составляет: для Bi 1680°С, для Bi₂ 1790°С. Стэлл и Синке [144] рекомендуют 1832°К. Справочник [1] рекомендует 1560 ± 5°С, Россияни и др. [159] 1683°К (1420°С), Брицке, Ка-

пустинский и др. [170] 1883°К, справочник [186] 1627°С, справочник [199] 1560°С.

Величины, рекомендуемые для температуры кипения висмута в различных справочниках, сильно различаются между собой. Несмеянов [192] считает, что полученное в работе [202] по остатковке в показаниях термодпары, опущенной в металл, значение температуры кипения висмута 1560°С объективно должно хорошо отражать действительность, хотя эта величина плохо сходится с большинством данных, полученных при низких температурах.

Несмеянов [192] рассчитал из рекомендованных им уравнений (см. ниже) для Bi $T_{кип} = 1705^{\circ}\text{К}$, для Bi₂ $T_{кип} = 1940^{\circ}\text{К}$, для ΣBi $T_{кип} = 1700^{\circ}\text{К}$.

Зависимость давления насыщенного пара висмута от температуры. Нижеприведенные уравнения составлены соответствующими авторами по их экспериментальным данным.

По Гринвуду [63],

$$4,571 \lg P = K - \frac{Q}{T},$$

где $K = 25$, $Q = 42\,700$;

$$\lg P \text{ (атм)} = -\frac{9121}{T} + 5,47$$

или

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{9121}{T} + 8,25.$$

По Джонстону [62],

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

Ван-Лимпт [66] на основании данных Гринвуда [63] дает уравнение

$$\lg P = 5,50 - 9786 T^{-1} \text{ атм}$$

и для давления сублимации

$$\lg P = 6,54 - 10\,360 T^{-1} \text{ атм.}$$

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют следующие уравнения:

для Bi (ж) в интервале от 271 до 1680°С

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -10\,400 T^{-1} - 1,26 \lg T + 12,35,$$

для Bi₂ (ж) в интервале от 271 до 1790°С

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -10\,730 T^{-1} - 3,02 \lg T + 18,1.$$

Вебер и Кирш [156] для интервала 603—638°С рекомендуют уравнение

$$\lg P = -\frac{10\,707}{T} + 9,03 \text{ (мм рт. ст.)}.$$

О'Доннел [190] в интервале от 400 до 500°С рекомендует уравнение

$$\lg P = 9,39 - \frac{10\,500}{T} \text{ (мм рт. ст.)}.$$

Несмеянов, Иофа, Карасев [191] по своим данным для твердого висмута составили уравнение

$$\lg P = 7,213 - \frac{8397,0}{T} \text{ (мм рт. ст.)}.$$

Несмеянов [192] считает, что для висмута уравнение зависимости давления пара от температуры следует выводить из температуры кипения, полученной в работе [202], данных исследова-

ния [188], пересчитанных с учетом молекулярного состава пара, и данных по давлению пара твердого висмута, однако необходимы дополнительные исследования по определению давления пара жидкого висмута. Несмеянов также считает ошибочными рекомендации относительно надежности данных различных исследователей, приведенные в работах [176 и 179].

Несмеянов [192] рекомендует следующие уравнения для давления пара висмута (коэффициенты рассчитаны на электронно-счетной машине) в пределах существования соответствующих фаз:

А. Полное давление пара для Bi (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -1099,06308 + 17961,727 T^{-1} - 0,27625461 T + 441,59028 \lg T,$$

для Bi (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 48,01549 - 12210,359 T^{-1} + 0,00165852 T - 12,72214 \lg T.$$

Б. Давление пара одноатомного висмута для Bi (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -0,63860 - 9286,179 T^{-1} - 0,00223849 T + 3,95264 \lg T,$$

для Bi (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт.ст.)} = 11,48875 - 9217,28 T^{-1} - 0,00006149 T - 0,95933 \lg T.$$

В. Давление пара двухатомного висмута для Bi (тв)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 32,52131 - 11824,25 T^{-1} + 0,00260297 T - 7,77326 \lg T,$$

для Bi (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 17,08459 - 10218,18 T^{-1} - 0,00007018 T - 2,67723 \lg T.$$

Величины давлений пара, вычисленные А. Н. Несмеяновым [192] по рекомендованным им уравнениям, представлены в табл. 323.

Таблица 323

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВИСМУТА ПО ДАННЫМ НЕСМЕЯНОВА [192]

T, °K	Давление пара, мм рт. ст.		
	Bi	Bi_2	ΣBi
500	$3,14 \cdot 10^{-10}$	$1,56 \cdot 10^{-11}$	$3,30 \cdot 10^{-10}$
600	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$3,75 \cdot 10^{-8}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$
700	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-6}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$
800	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
900	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$
1000	$2,16 \cdot 10^{-1}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-1}$
1100	1,33	$3,75 \cdot 10^{-1}$	1,71
1200	6,03	1,74	7,77
1300	21,4	6,22	27,6
1400	62,8	17,5	80,3
1500	160	44,2	204
1600	359	102	461

Критическая температура висмута. Гульдберг [71] вычислил критическую температуру висмута в 4600°C , Ван-Лаар [72] дает 3000°K (вычислено).

Критическое давление висмута, по ван-Лаару [72], 450 ат (вычислено).

Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Истинная теплоемкость твердого висмута. Истинная теплоемкость исчислялась из средних. Ряд авторов вычислил истинные теплоемкости при некоторых температурах, пользуясь своими опытными величинами средних теплоемкостей. Некоторые методы, особенно при низких температурах, позволяют определить теплоемкость в столь малом интервале температур, что полученные величины (строго говоря, средние) можно считать за истинные теплоемкости. Все такие величины, а также вычисленные отдельными авторами приведены в табл. 324, где они расположены по возрастающим температурам.

Резкое возрастание теплоемкости, наблюдавшееся Карпентером и Харлем [81] при $250\text{--}268^\circ \text{C}$, авторы объясняют аллотропным превращением. Вопрос о модификациях висмута неясен. Карпентер и Харль экстраполировали кривую теплоемкостей, идущую плавно от 30 до 250°C и к более высоким температурам; полученные числа включены в табл. 324.

Таблица 324

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ВИСМУТА

Температура		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом× Хград		
-270,2	3	0,00004880	0,0102	1931	[73]
-269,2	4	0,0001268	0,0265		
-267,2	6	0,0005071	0,106		
-264,2	8	0,001306	0,273		
-263,2	10	0,002478	0,518		
-261,2	12	0,003746	0,783		
-259,2	14	0,005071	1,06		
-257,2	16	0,006459	1,35		
-255,2	18	0,007703	1,61		
-253,2	20	0,008803	1,84		
-252,4	20,64	—	1,804		
-223	50,2	0,02172	4,54		
-222,9	50,26	—	4,226		
-212,4	60,8	0,0221	4,631		
-208,5	64,7	0,0228	4,771		
-209,8	63,4	0,0232	4,851		
-202,1	71,1	0,0241	5,040		
-198,16	74,6	0,0249	5,216		
-197,36	75,80	—	5,157		
-171,9	101,3	0,0261	5,464		
-162,0	111,2	0,0271	5,674		
-150	123,2	0,0264	5,52		
-168,54	104,62	—	5,446		
-148,1	125,1	0,0278	5,813		
-139,0	137,2	0,0275	5,764		
-135	138,2	0,0251	5,25		
-123,0	150,2	0,0278	5,817		
-110,7	162,5	0,0280	5,869		
-100	173,2	0,0273	5,71		
-100	173,2	0,0272	5,67		
-85,5	187,7	0,0283	5,924		
-74,3	198,9	0,0285	5,974		
-72,76	200,44	0,029349	6,12		
-64,4	208,8	0,0285	5,974		
-54,4	218,8	0,0286	5,980		
-50	223,2	0,0282	5,89		
-38	235,2	0,0279	5,84		
-20,818	252,382	0,029518	6,17		
-15,1	258,1	0,0281	5,874		
-6,9	266,3	0,0289	6,058		
-0,4	272,8	0,0291	6,083		
0	273,2	0,029	6,06		
0	273,2	0,03013	6,30		
0	273,2	0,03014	6,30		

Продолжение табл. 324

Температура		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом× Хград		
0	273,2	0,0291	6,08	1910	[76]
12,1	285,3	0,0294	6,139	1930	[75]
18	291,2	0,02916	6,10	1900	[24]
20	293,2	0,0308	6,44	1959	[165]
22,0	295,2	0,0291	6,089	1930	[75]
25,0	298,2	0,0292	6,104		
26,8	300	—	6,15	1932	[81]
28	301,2	0,0295	6,17	1914	[77]
32,7	305,9	—	6,207	1932	[81]
33,3	306,5	—	6,140		
50	323,2	0,03066	6,41	1881	[80]
50	323,2	0,0301	6,29	1910	[76]
50,98	324,18	0,02943	6,15	1908	[79]
75	348,2	0,0296	6,19	1926	[82]
75	348,2	0,03090	6,46	1881	[80]
76,8	350	—	6,31	1932	[81]
98,70	371,90	0,029936	6,19	1908	[79]
99,3	372,5	—	6,353	1932	[81]
99,8	373,0	—	6,356		
100	373,2	0,03090	6,46	1881	[80]
100	373,2	0,0304	6,32	1914	[78]
100	373,2	0,03028	6,33	1900	[24]
100	373,2	0,0325	6,79	1918	[11]
125	398,2	0,0320	6,69	1926	[82]
126,8	400	—	6,46	1932	[81]
150	423,2	0,29415	6,15	1908	[79]
154,3	427,5	—	6,563	1932	[81]
155,2	428,4	—	6,566		
176,8	450	—	6,60	1926	[82]
175	452,2	0,0344	7,19		
200	473,2	0,0317	7,59	1914	[78]
200	473,2	0,0335	7,00	1918	[11]
200	473,2	0,0360	7,52	1926	[82]
203,4	476,6	0,029917	6,25	1908	[79]
204,7	477,9	—	6,686	1932	[81]
205,4	478,6	—	6,661		
215	488,2	0,0298	6,23	1940	[164]
231,9	505,1	—	6,792	1932	[81]
237	510,2	0,0315	6,59	1940	[164]
248,5	521,7	—	7,103	1932	[81]
249,2	522,4	—	7,093		
249,9	523,1	—	7,195	1926	[82]
250	523,2	0,0386	8,07		
250,64	523,84	0,029917	6,25	1908	[79]
261	534,2	0,030231	6,32		

Продолжение табл. 324

Температура		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°C	°K	Удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом·град		
261,8	535	—	9,618	1932	[81]
262,6	535,8	—	8,973		
263,2	536,4	—	9,318		
264,7	537,9	—	10,73		
265,3	538,5	—	11,85		
266,2	539,4	—	13,47	1932	[81]
266,8	540,0	—	6,83		
265	538,2	0,0326	6,82	1940	[164]
266,8	540,0	—	14,97	1932	[81]
268	541,2	0,0327	6,83	1940	[164]
270	543,2	0,0342	7,15	1918	[11]
271	544,2	0,0338	7,06	1919	[83]

В области температур от -220 до 100°C результаты Андерсона [75], Карпентера и Харля [81] дают плавную кривую; данные других авторов не слишком резко отклоняются от этой кривой. При более высоких температурах наблюдаются большие расхождения. Данные Шюбела [78] лучше продолжают кривую Андерсона [75].

Таблица 325

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВИСМУТА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ (C_v)

Температура		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°C	°K	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом·град		
-100	173,2	0,02693	5,63	1914	[78]
0	273,2	0,02822	5,99		
0	273,2	0,02761	5,77	1919	[83]
20	293,2	0,02966	6,2	1907	[84]
20	293,2	0,02976	6,22	1919	[85]
26,8	300	—	6,08	1932	[81]
76,8	350	—	6,22		
100	373,2	0,02976	6,22		
100	373,2	0,02966	6,20	1919	[83]
126,8	400	—	6,35	1932	[81]
176,8	450	—	6,48		
200	473,2	0,03086	6,45		
200	473,2	0,3172	6,63	1919	[83]
226,8	500	—	6,60	1932	[81]
266,8	540	—	6,70		
269	542,2	0,3301	6,90		

Значения истинной теплоемкости висмута при постоянном объеме приведены в табл. 325.

Величины C_v , приведенные в табл. 325, получены из следующих данных:

1. Льюис [84] производил вычисления по формуле

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

где V — атомный объем, P — давление;

$C_p - C_v = 0,1$ кал/г·атом·град.

2. Бюрки [85] дает $C_p - C_v = 0,08$ кал/г·атом·град.

3. Карпентер и Харль [81] вычислили C_v по формуле

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2 V_0}{\eta},$$

где $\alpha = 4,02 \cdot 10^{-5}$, $\eta = 29,17 \cdot 10^{-7}$.

4. Данные Люссана [29] представлены в табл. 326.

Таблица 326

ЗАВИСИМОСТЬ РАЗНОСТИ $C_p - C_v$ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Давление ат	Температура, °C		
	10,9	60	106
1	0,00035	0,00037	0,00040
1000	0,00025	0,00027	0,00026
2000	0,00010	0,00015	0,00018

Истинная теплоемкость жидкого висмута. Данные различных авторов по теплоемкости жидкого висмута представлены в табл. 327. В работе [164] величины теплоемкости даны без вычета теплоты плавления.

Средняя теплоемкость висмута. Все опытные величины средних теплоемкостей расположены по возрастанию средних температур в тех интервалах, в которых теплоемкости определены (табл. 328). При небольших интервалах можно считать в первом приближении, что истинная теплоемкость при этой средней температуре некоторого интервала равна средней теплоемкости в данном интервале (если зависимость истинной теплоемкости от температуры близка к линейной в данном интервале).

Данные, рекомендуемые в основных современных справочниках по низкотемпературным и стандартным теплоемкостям висмута, следующие.

Таблица 327

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО ВИСМУТА

Температура		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°С	°К	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом·Х град		
270	543,2	0,0340	7,11	1918	[11]
272,4	545,6	—	7,217	1932	[81]
280	553,2	0,0801	16,74 ¹	1940	[164]
284,8	558,0	—	7,172	1932	[81]
285,4	558,6	—	7,190		
291	564,2	0,0356	7,44	1919	[83]
283	556,2	0,0791	16,54*	1940	[164]
300	573,2	0,0373	7,80	1926	[82]
319,5	592,7	0,0737	15,39*	1940	[164]
303,6	576,8	—	7,148	1932	[81]
373	646,2	0,0686	14,34*	1940	[164]
304,4	577,6	—	7,203	1932	[81]
327,0	600,2	—	7,119		
328,0	601,2	—	7,076		
369,9	643,1	—	6,971		
370,9	644,1	—	6,995		
400	673,2	0,0354	7,40	1918	[11]
400	673,2	0,0373	7,80	1926	[82]
500	773,2	0,0373	7,80		
600	873,2	0,0373	7,80		
600	873,2	0,0376	7,86	1918	[11]
800	1073,2	0,0397	8,30		
1000	1273,2	0,0419	8,76		
460	733,2	0,0628	13,12*	1918	[11]
483	756,2	0,0623	13,00*	1940	[164]

* Без вычета теплоты плавления.

Таблица 328

СРЕДНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВИСМУТА

Средняя температура		Пределы температур, °С		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°С	°К	от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/моль·град		
—224,5	48,7	—253	—196	0,0218	4,54	1912	[74]
—137	136,2	—196	—78	0,0291	6,06		
—134,95	138,25	—190,5	—79	0,0251	5,22	1914	[77]
—90,5	182,7	—196	+15	0,0295	6,14	1912	[74]
—84,9	188,3	—188,5	+18,7	0,0284	5,94	1910	[86]
—84	189,2	—188	20	0,0284	5,94		

Продолжение табл. 328

Средняя температура		Пределы температур, °С		Теплоемкость		Год	Литературный источник
°С	°К	от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/моль·град		
—38,8	234,4	—77,6	0	0,0279	5,83	1914	[77]
27,75	300,95	0,5	55	0,0295	6,13		
49	322,2	20	78	0,03066	6,41	1881	[80]
50	323,2	0	100	0,02996	6,26	1855	[87]
50	323,2	0	100	0,029927	6,25	1912	[88]
54	327,2	0	108	0,029928	6,26		
58,5	331,7	17	100	0,0300	6,27	1910	[89]
59	332,2	18	100	0,0299	6,25	1914	[78]
59	332,2	18	100	0,0300	6,27		
59,5	332,7	13	106	0,02889	6,04	1855	[87]
60	333,2	20	100	0,03024	6,32	1905	[90]
60	333,2	20	100	0,0286	6,98	1926	[82]
60,5	333,7	22	99	0,03080	6,44	1908	[28]
63,5	336,7	20	107	0,0300	6,27	1919	[83]
75,5	348,7	20	131	0,0309	6,46	1881	[80]
85	358,2	20	150	0,03159	6,60	1905	[90]
85	358,2	20	150	0,0297	6,21	1926	[82]
95	368,2	15	175	0,03036	6,35	1855	[87]
107	380,2	20	194	0,0308	6,44	1919	[83]
108	381,2	18	198	0,0303	6,33	1914	[78]
109	382,2	13	205	0,03085	6,45	1855	[87]
109	382,2	18	200	0,0305	6,37	1914	[78]
110	383,2	20	200	0,03444	7,20	1905	[90]
110	383,2	20	200	0,0309	6,46	1926	[82]
132	405,2	16	248	0,0307	6,42	1910	[89]
133,5	406,7	20	247	0,0300	6,44	1919	[83]
135	408,2	20	250	0,03716	7,77	1905	[90]
135	408,2	20	250	0,0319	6,67	1926	[82]
135,5	408,7	18	253	0,0308	6,44	1914	[78]
160	433,2	20	300	0,0790	16,51	1926	[82]
111	384,2	23	200	0,0304	6,35	1940	[164]
210	483,2	20	400	0,0686*	14,34	1926	[82]
136	409,2	23	250	0,0320	6,69	1940	[164]
136	433,2	20	500	0,0623*	13,02	1926	[82]
260	533,2	20	500	0,0766*	16,00	1940	[164]
161	434,2	23	300	0,0582*	12,16	1926	[82]
310	583,2	20	600	0,0708*	14,81	1940	[164]
186	459,2	23	350	0,0668*	13,98	1940	[164]
211	484,2	23	400	0,0696*	14,55	1940	[164]
236	509,2	23	450	0,0613*	12,82	1940	[164]
261	534,2	23	500				

* Без вычета теплоты плавления.

Келли и Кинг [216] по совокупности работ [75, 208, 217, 220] рекомендуют следующие значения низкотемпературных теплоемкостей (кал/моль·град):

T, °K	10	25	50	100	150	200	298,1
C _p	0,49	2,35	4,24	5,50	5,82	5,98	6,20

В справочнике [221] рассчитаны по тем же, что и у Келли [216], оригинальным работам следующие величины низкотемпературных теплоемкостей висмута около 0° K (кал/моль·град):

T, °K	1	2	3	4	6	8	10
C _p	0,000199	0,002305	0,0085	0,0246	0,107	0,272	0,52

Стэлл и Синке [144] рекомендуют C_{p298} = 6,11 кал/моль·град, справочник [20] C_{p298} = 0,0290 кал/г·град; Россини и др. [159] для твердого висмута C_{p298} = 6,1 кал/моль·град; для газообразного висмута C_{p298} = 4,968 кал/моль·град; для газообразного Bi₂ C_{p298} = 8,830 кал/моль·град.

Келли и Кинг [216] рекомендуют для твердого висмута C_{p298} = 6,20 кал/моль·град; для газообразного висмута C_{p298} = 4,97 кал/моль·град; для газообразного Bi₂ C_{p298} = 8,83 кал/моль·град.

Уравнения зависимости теплоемкости висмута от температуры. 1. Бед [87] для температур до 200° C дает уравнение

$$c_p = 0,0269 + 0,00002t.$$

2. По Штюкеру [90]:

$$c_p = 0,0302 + 0,000054(t - 60) \text{ от } 60 \text{ до } 125^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,0302 + 0,000101(t - 60) \text{ от } 60 \text{ до } 225^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,0338 + 0,000162(t - 125) + 0,0000006(t - 125)^2$$

от 125 до 225° C.

3. По Джону [79], для средней и истинной удельных теплоемкостей имеем:

$$\bar{c}_p = 0,02956327 + 0,0,304501124(t - 22) - 0,0,11519898 \times \\ \times (t - 22)^2 + 0,0,45607(t - 22)^3 \text{ от } 22^\circ\text{C и выше};$$

$$c_p = 0,02956327 + 0,0,609(t - 22) - 0,0,3456(t - 22)^2 + \\ + 0,0,18243(t - 22)^3,$$

4. Шимпф [76] для истинной теплоемкости дает следующее уравнение:

$$c_p = 0,029462 + 2,15923 \cdot 10^{-5}(t - 17) + 7,33 \cdot 10^{-8}(t - 17)^2.$$

5. Вюст, Мейген и Дюрер [11] для средней и истинной теплоемкостей получили следующие уравнения:

$$\bar{c}_p = 0,03141 + 5,22 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 0 \text{ до } 270^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,03141 + 10,44 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 0 \text{ до } 270^\circ\text{C};$$

$$\bar{c}_p = 10,31t^{-1} + 0,03107 + 5,41 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 270 \text{ до } 1000^\circ\text{C};$$

$$c_p = 0,03107 + 10,42 \cdot 10^{-6}t \text{ от } 270 \text{ до } 1000^\circ\text{C};$$

6. Данные Андерсона [75] при низких температурах ($t < -150^\circ\text{C}$) совпадают с кривой Дебая при $\theta = 147$.

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют в согласии с Келли [150, 215] для истинной молярной теплоемкости Bi (тв.):

$$C_p = 4,49 + 5,40 \cdot 10^{-3}T (\pm 1,5\%; 298^\circ\text{C} - t_{\text{пл}});$$

для Bi (ж) C_p = 7,50 (±3%; t_{пл} — 1800° C).

7. Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют для Bi (тв) C_p = 5,49 + 2,44 · 10⁻³ T (±1%; 273—544,1° K); для Bi (ж) C_p = 7,60 (±5%; 544,1—1273° K).

8. Для висмута в состоянии идеального двухатомного газа Келли [150, 215] рекомендует C_p = 8,94 — 0,10 · 10⁵ T⁻² (±0,1%; 298—2000° K).

9. Для висмута в состоянии идеального одноатомного газа Келли [215] рекомендует значение C_p = 4,97 в интервале от 298 до 2500° K с точностью 0,1%.

10. В сводке [221] для твердого висмута при температурах, близких к абсолютному нулю (от 0 до 2° K), рекомендуется уравнение C_p = (3,2 ± 0,2) 10⁻⁷ T + 9,303 ($\frac{T}{118 \pm 1}$)³ дж/г·град.

Теплота плавления висмута. Данные по теплоте плавления, полученные различными авторами, приведены в табл. 329.

Таблица 329

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ВИСМУТА

Теплота плавления		Метод	Год	Литературный источник
атомная кал/г-атом	удельная кал/г			
2642	12,64	Калориметрически	1848	[91]
2590	12,393	По скорости охлаждения	1891	[92]
2642	12,64	» » »	1902	[93]
2684	12,84	По уравнению Клаузиуса—Клапейрона	1915	[61]
2138	10,23	Калориметрически	1918	[11]
2550	12,2	»	1919	[94]
2558	12,24	»	1919	[83]
2929	14,10	По разности теплосодержания	1926	[82]
2717	13,0	» » »	1926	[58]
2320	11,1	» » »	1928	[95]
2720		» » »	1936	[96]
2600 ± 50		» » »	1950	[59]
2560		Из двойных систем	1936	[147]
<i>Рекомендуемые значения¹</i>				
2600	—	—	—	[215, 144]
2630	—	—	—	[1]
2630	—	—	—	[159]
2500	—	—	—	[170]

¹ Авторы настоящего справочника рекомендуют 2600 кал/г-атом.

Теплота испарения висмута. Данные по теплоте испарения висмута, полученные различными авторами, представлены в табл. 330.

Палатник и Комник [196] определили теплоту конденсации молекулярного пучка висмута плотностью $7,2 \cdot 10^{33}$ атомов/см²·сек на поверхности коллодиевого лака в вакууме, равной 33 кал/г-атом.

Справочник [186] рекомендует при $t_{кип} = 1627^\circ\text{C}$ $L_{исп} = 42,7$ ккал/г-атом. Справочник [1] рекомендует величину теплоты испарения при температуре кипения (1900°K), равной 41,1 ккал/г-атом.

Кубашевский и Эванс [143] для парциальных теплот испарения Bi и Bi₂ рекомендуют значения, приведенные в табл. 330а.

Таблица 330

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ ВИСМУТА

Теплота испарения		Условия	Метод	Год	Литературный источник
атомная кал/г-атом	удельная кал/г				
42130	201,6	1 ат, 1650° C	По Клаузиусу — Клапейрону	1898	[97]
42700	204,3	В пределах от 0,134 до 6,3 ат 1473—2000 °K	По уравнению	1912	[98]
			$4,571 \lg P = 25 - \frac{Q}{T}$ (где P — в ат)		
41300	197,8	Вакуум, 920° C	По количеству подведенной электроэнергии	1917	[62]
44800	214,3	1 ат, температура кипения		1920	[66]
41100		1833° K		1936	[171]
49500 ± 1000		25° C	Вычислено	1958	[152]
52500 ± 1000		Bi ₂		1958	[152]
47500		25° C, Bi		1957	[176]
55300		25° C, Bi ₂		1957	[176]
48000	25	25° C, Bi		1960	[177]
50000		25° C, Bi ₂		1960	[177]
54000 ± 700		0° K	Метод изотопного обмена	1957	[191]

Таблица 330а

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ ОДНОАТОМНОГО И ДВУХАТОМНОГО ВИСМУТА, ккал/моль [143]

Молекула висмута	Температура, °C			
	25	271,3 ($t_{пл}$)	1680 ($t_{кип}$)	1790 ($t_{кип}$)
Bi	46,9 ± 1,5	48,9 ± 1,5	42,8 ± 2,0	—
Bi ₂	47,3 ± 2,5	52,0 ± 2,0	—	36,7 ± 3,0

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют величину 41,1 ккал/г-атом при температуре кипения (1833°K) и 47,8 ккал/г-атом при 18°C для Bi и 76,2 ккал/г-атом при 18°C для Bi₂.

Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Энтальпия висмута. Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют следующие, рассчитанные из уравнений теплоемкости, величины энтальпии висмута:

$$T, \text{ }^\circ\text{K} \dots 373,1 \ 473,1 \ 573,1 \ 673,1 \ 873,1 \ 1073,1 \ 1273,1$$

$$H_T - H_{298}^0, \text{ кал/моль} \ 622 \ 1270 \ 4470 \ 5230 \ 6750 \ 8270 \ 9790$$

Келли [150, 215] из своих уравнений теплоемкости для твердого и жидкого висмута получил следующие уравнения энтальпии: для Bi (тв.)

$$H_T - H_{298}^0 = 4,49T + 2,70 \cdot 10^{-3}T^2 - 1579. \quad (\pm 0,2\%; \ 298 - 544^\circ\text{K});$$

для Bi (ж)

$$H_T - H_{298}^0 = 7,50T + 180 \quad (\pm 0,2\%; \ 544 - 1800^\circ\text{K}).$$

Ниже (см. табл. 337—339) приводятся энтальпии, рассчитанные по уравнениям Келли для висмута [215] (для газообразного висмута приводятся величины из таблицы Стэлла и Синка [144]).

Энтальпии висмута при низких температурах, вычисленные в сводке [221] на основе данных по низкотемпературным теплоемкостям [217—220], приведены в табл. 331.

Таблица 331

ЭНТАЛЬПИЯ ВИСМУТА [221], кал/моль

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_0^0$	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_0^0$	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_0^0$
1	0,00079	8	0,51	100	362
2	0,00117	10	1,29	160	705
3	0,0062	15	5,55	260	1310
4	0,0216	25	23,6	280	1430
6	0,144	50	108	300	1555

Энтальпия двухатомного висмута. Келли на основе своего уравнения [150] теплоемкости для висмута в состоянии идеального двухатомного газа составил уравнение энтальпии:

$$H_T - H_{298}^0 = 8,94T + 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} - 2699, \quad (\pm 1\%; \ 298 - 2000^\circ\text{K}).$$

Величины энтальпий, рассчитанных по этому уравнению, приведены в табл. 332.

Таблица 332

ЭНТАЛЬПИЯ ВИСМУТА [150]

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль
300	16	900	5360	1500	15190
400	900	1000	6250	1600	11615
500	1790	1100	7140	1700	12510
600	2685	1200	8040	1800	13400
700	3575	1300	8930	1900	14295
800	4465	1400	13400	2000	15190

Келли [215] на основе значения теплоемкости составил следующее уравнение энтальпии одноатомного висмута в состоянии идеального газа:

$$H_T - H_{298}^0 = 4,97T - 1482, \quad (\pm 0,1\%; \ 298 - 3000^\circ\text{K}).$$

Величины энтальпий, рассчитанных по этому уравнению, приведены в табл. 333.

Таблица 333

ЭНТАЛЬПИЯ ВИСМУТА, РАССЧИТАННАЯ КЕЛЛИ [215]

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль
400	505	1000	3485	2200	9470
500	1005	1200	4980	2400	10485
600	1500	1400	5475	2600	11510
700	1995	1600	6470	2800	12545
800	2495	1800	7465	3000	13600
900	2990	2000	8465		

Энтропия висмута. По Кордсу [99], $S_{298} = 14,65$ э. е. По Бруцсу [100], при 25°C $S_{298} = 15,2$ э. е.; при температуре плавления $19,4$ э. е.

При графическом интегрировании кривой теплоемкостей, полученной Андерсоном [75], и экстраполяции ее по уравнению Дебая с $\theta = 147$ $S_{298, 1^\circ} = 12,4$ кал/г-атом·град.

По Де Сорбо [208], $S_{298} = 13,56$ э. е.

Кубашевский и Эванс [143] и Россини [159] рекомендуют $S_{298} = 13,6 \pm 0,6$ э. е. Стэлл и Синке [144] рекомендуют $S_{298} = 13,58$ э. е.

Для газообразного висмута Россини и др. [159] рекомендуют для Bi $S_{298} = 44,67$ э. е.; для Bi_2 $S_{298} = 65,4$ э. е.

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют: для Bi (тв) $13,6 \pm 0,6$ э. е., для Bi (г) $44,68 \pm 0,01$ э. е., для Bi_2 (г) $65,4 \pm 0,2$ э. е.

Келли и Кинг [216] для кристаллического и газообразного висмута рассчитали следующие величины энтропии: для Bi (кр) $S_{298} = 13,5 \pm 0,2$ э. е., для Bi (г) $S_{298} = 44,67 \pm 0,01$ э. е., для Bi_2 (г) $S_{298} = 65,4 \pm 0,2$ э. е.

Келли [215], исходя из своих уравнений теплоемкости для кристаллического и жидкого висмута, рассчитал следующие величины энтропии (табл. 334).

Аналогичным образом получены величины энтропий для одноатомного висмута в состоянии идеального газа (табл. 335).

Таблица 334

ЭНТРОПИЯ ВИСМУТА,
ПО КЕЛЛИ [215], кал/моль·град

Т, °К	$S_T - S_{298}^0$	Т, °К	$S_T - S_{298}^0$
<i>Твердый</i>			
400	1,87	1000	13,37
500	3,41	1100	14,09
544,5	4,2	1200	14,74
		1300	15,34
<i>Жидкий</i>			
544,5	8,80	1400	15,89
600	9,54	1500	16,41
700	10,70	1600	16,90
800	11,70	1700	17,35
900	12,58	1800	17,78

Таблица 335

ЭНТРОПИЯ ВИСМУТА В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО
ГАЗА, ПО КЕЛЛИ [215], кал/моль·град

Т, °К	$S_T - S_{288}^0$	Т, °К	$S_T - S_{298}^0$
400	1,46	1600	8,35
500	2,57		
600	3,48	1800	8,93
700	4,24	2000	
800	4,90	2200	9,46
900	5,49	2400	9,94
1000	6,01	2600	10,79
1200	6,92	2800	11,18
1400	7,68	3000	11,54

Энтропия плавления висмута. Россини [159] для энтропии плавления висмута дает величину 4,83 э. е. Принимая для теплоты плавления величину 2600 кал/г-атом, рекомендованную в настоящем справочнике, получаем

$$\Delta S_{пл} = \frac{2600}{544,2} = 4,79 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

Энтропия испарения висмута. Принимая для теплоты испарения при 1833°К величину 41 100 кал/моль, получаем $\Delta S_{исп}^0 = 22,4$ ккал/г-атом·град.

Функции Φ' и Φ'' . В табл. 336 приведены величины Φ' и Φ'' , рассчитанные по данным [150].

Стэлл и Синке [144], используя данные Келли [150, 151] и других авторов по термодинамическим свойствам висмута, рассчитали теплоемкости, энтальпии, энтропии и приведенные потенциалы висмута в различных агрегатных состояниях, а также висмута в состояниях идеального одноатомного и двухатомного газа; они рассчитали также теплоты и изобарные потенциалы перехода из стандартного состояния в состояние идеального одно и двухатомного газов. Эти величины приведены в табл. 337—339.

Таблица 336
ФУНКЦИИ Φ' и Φ'' ДЛЯ ВИСМУТА
кал/моль·град

Т, °К	Φ'	Φ''	Т, °К	Φ'	Φ''
<i>Кристаллический</i>			<i>Жидкий</i>		
298	8,45	13,60	700	14,27	16,35
400	10,00	13,86	800	15,60	17,41
500	11,25	14,33	900	16,64	18,38
544	11,76	14,57	1000	17,64	19,18
			1100	18,49	19,90
<i>Жидкий</i>					
544	12,14	14,60	1200	19,29	20,55
600	12,80	15,30	1300	19,84	21,17

Таблица 337

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ВИСМУТА В СТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ: ТВЕРДЫЙ МЕЖДУ 298 и 544,5 °К, ЖИДКИЙ МЕЖДУ 544,5 и 1832 °К, ГАЗООБРАЗНЫЙ ВЫШЕ 1832° К [144]

Т, °К	C_p , кал/моль·град	$H_T^0 - H_{298}^0$, кал/моль	S_T^0 , кал/моль·град	Φ' , кал/моль·град	Т, °К	C_p , кал/моль·град	$H_T^0 - H_{298}^0$, кал/моль	S_T^0 , кал/моль·град	Φ'' , кал/моль·град
298	6,11	0	13,58	13,58	1700	7,50	12930	30,93	23,33
300	6,11	11	13,62	13,59	1800	7,50	13680	31,36	23,76
400	6,65	650	15,45	13,83	1900	5,00	55460	53,87	24,69
500	7,19	1340	16,99	14,31	2000	5,01	55970	54,13	26,15
600	7,50	4680	23,12	15,32	2100	5,03	56470	54,38	27,49
700	7,50	5430	24,28	16,53	2200	5,04	56970	54,61	28,72
800	7,50	6180	25,28	17,56	2300	5,07	57480	54,84	29,85
900	7,50	6930	26,16	18,46	2400	5,09	57980	55,05	30,90
1000	7,50	7680	26,95	19,27	2500	5,12	58490	55,26	31,87
1100	7,50	8430	27,67	20,01	2600	5,15	59010	55,46	32,77
1200	7,50	9180	28,32	20,67	2700	5,19	59530	55,66	33,62
1300	7,50	9930	28,92	21,29	2800	5,23	60050	55,85	34,41
1400	7,50	10680	29,47	21,85	2900	5,27	60570	56,03	35,15
1500	7,50	11430	29,99	22,37	3000	5,32	61100	56,21	35,85
1600	7,50	12180	30,48	22,87					

Таблица 338

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ВИСМУТА
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА,
ПО СТЕЛЛУ И СИНКЕ [144]

T, °K	C _p , кал/моль·град	H ⁰ _T -H ⁰ ₂₉₈ , кал/моль	S ⁰ _T , кал/моль·град	Ф ⁰ , кал/моль·град	Для перехода из стандартного состояния ¹		T, °K	C _p , кал/моль·град	H ⁰ _T -H ⁰ ₂₉₈ , кал/моль	S ⁰ _T , кал/моль·град	Ф ⁰ , кал/моль·град	Для перехода из стандартного состояния ¹	
					ΔH ⁰ _T , кал/моль	ΔZ ⁰ _T , кал/моль						ΔH ⁰ _T , кал/моль	ZΔ ⁰ _T , кал/моль
298	4,97	0	44,67	44,67	47500	38231	1700	4,98	6967	53,32	49,23	11537	3474
300	4,97	9	44,70	44,67	47498	38174	1800	4,90	7465	53,60	49,46	11285	1253
400	4,97	506	46,13	44,87	47356	35084	1900	5,00	7964	53,87	49,68	0	0
500	4,97	1003	47,24	45,24	47163	32038	2000	5,01	8465	54,13	49,90	0	0
600	4,97	1500	48,14	45,64	44320	29308	2100	5,03	8966	54,38	50,12	0	0
700	4,97	1996	48,91	46,06	44056	26825	2200	5,04	9470	54,61	50,31	0	0
800	4,97	2493	49,57	46,46	43813	24381	2300	5,07	9975	55,84	50,51	0	0
900	4,97	2990	50,16	46,84	43560	21960	2400	5,09	10483	55,05	50,69	0	0
1000	4,97	3487	50,68	47,20	43307	19577	2500	5,12	10994	55,26	50,87	0	0
1100	4,97	3984	51,16	47,54	43054	17215	2600	5,15	11508	55,46	51,04	0	0
1200	4,97	4480	51,59	47,86	42800	14876	2700	5,19	12025	55,66	51,21	0	0
1300	4,97	4977	51,99	48,17	42547	12556	2800	5,23	12546	55,85	51,37	0	0
1400	4,97	5474	52,35	48,44	42294	10262	2900	5,27	13071	56,03	51,53	0	0
1500	4,97	5971	52,70	48,72	42041	7976	3000	5,32	13600	56,21	51,68	0	0
1600	4,98	6469	53,02	48,98	41789	5725							

¹ Стандартное состояние: до 544,5° K — твердый висмут, от 544,05 до 1832° K — жидкий висмут, свыше 1832° K — одноатомный газ.

Таблица 339

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ВИСМУТА
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА,
ПО СТЕЛЛУ И СИНКЕ [144]

T, °K	C _p , кал/моль·град	H ⁰ _T -H ⁰ _{298,15} , кал/моль	S ⁰ _T , кал/моль·град	Ф ⁰ , кал/моль·град	Для перехода из стандартного состояния ¹	
					ΔH ⁰ _T , кал/моль	ZΔ ⁰ _T , кал/моль
298	8,83	0	65,40	65,40	55300	43899
300	8,83	16	65,46	65,41	55294	43828
400	8,88	900	68,00	65,76	54900	40060
500	8,90	1790	69,98	66,40	54410	36410
600	8,91	2685	71,62	67,15	48625	33397
700	8,92	3575	72,99	67,89	48015	30914
800	8,93	4465	74,18	68,60	47405	28509
900	8,93	5360	75,23	69,28	46800	26181
1000	8,93	6250	76,17	69,92	46190	23920
1100	8,93	7140	77,02	70,53	45580	21732
1200	8,94	8040	77,80	71,10	44980	19588
1300	8,94	8930	78,51	71,65	44370	17499
1400	8,94	9830	79,18	72,16	43770	15434
1500	8,94	10720	79,79	72,65	43160	13445
1600	8,94	11615	80,37	73,12	42555	11499
1700	8,94	12510	80,91	73,56	41950	9565
1800	8,94	13400	81,42	73,98	41340	7680
1900	8,94	14295	81,91	74,39	-41325	7752
2000	8,94	15190	82,36	74,77	-41450	10350

¹ Стандартное состояние: до 544,5° K — твердый висмут, от 544 до 1832° K — жидкий висмут, свыше 1832° K — одноатомный газ.

Энергия диссоциации Bi₂ на атомы при 0° K составляет, по Гейдону [185], D₀ = 39,2 ккал/моль.

§ 30. ОКИСЛЫ ВИСМУТА

В литературе описаны следующие окислы висмута: BiO, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅ и перекиси Bi₄O₇ и Bi₂O₆, неустойчивые уже при комнатной температуре.

Окись висмута BiO (M = 224,979)

Плотность BiO. Существование кристаллической фазы BiO с собственной структурой не доказано. BiO при нагревании на воздухе выше 140° C окисляется до Bi₂O₃ при 240° C полностью [127].

Глемзер и Фильцек [155] считают существование BiO сомнительным. Однако в более ранних работах имеются данные по плотности (табл. 340) и теплоте образования BiO .

Таблица 340

ПЛОТНОСТЬ BiO

Плотность г/см^3	Условия определений	Год	Литературный источник
7,153—7,201	19° С, высушен над H_2SO_4	1901	[116]
7,24—7,28	Комнатная температура, высушен над H_2SO_4	1907	[103]
7,55—7,56			
7,16	В токе CO_2 22° С	1924	[117]

Смесь эквимольных количеств Bi_2O_3 и Bi имеет плотность 8,65—8,85 г/см^3 . По Нейссеру [117], отклонение плотности BiO от этой величины может быть объяснено примесью гидроокиси ($D_{15} = 4,962$) и не служит доказательством существования BiO . Славинский [13] рекомендует для плотности BiO величину 7,153—7,201 г/см^3 .

Энергия диссоциации на атомы для BiO при 0° К составляет, по Брюеру [161], $D_0 = 92 \pm 23$ ккал/моль, по Герцбергу и Спинксу [184], $D_0 = 66,7$ ккал/моль.

Теплоемкость BiO . Келли и Кинг [216] для газообразного BiO рекомендуют $C_{p,298} = 7,80$ кал/моль·град.

Энтропия BiO . В сводке Латимера [209] для BiO (кр.) рассчитана $S_{298}^0 = 17$ э. е.

По Келли и Кингу [216], для газообразного BiO $S_{298,15}^0 = 58,9 \pm 1,0$ э. е. (расчет из молекулярных констант [184]).

Термодинамические величины для BiO в состоянии идеального газа. Келли [215], по данным [117 и 184], составил следующие уравнения для энтальпии и теплоемкости BiO в состоянии идеального газа:

$$H_T - H_{298} = 8,637 + 0,10 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,79 \cdot 10^5 T^{-1} - 2847,$$

$$C_p = 8,63 + 0,20 \cdot 10^{-3} T - 0,79 \cdot 10^5 T^{-2} (\pm 0,2\%; 298 - 2000^\circ \text{K}).$$

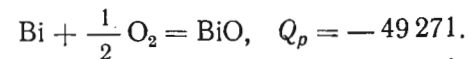
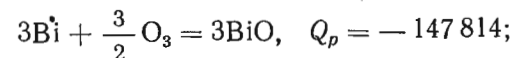
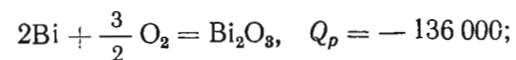
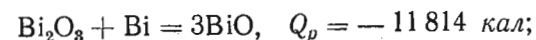
Рассчитанные Келли величины энтальпий и энтропий представлены в табл. 341.

Таблица 341

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ BiO В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО КЕЛЛИ [215]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	815	2,35	1000	5870	10,18
500	1645	4,20	1200	7730	11,78
600	2495	5,75	1400	9500	13,15
700	3355	7,07	1600	11275	14,33
800	4220	8,22	1800	13055	15,38
900	5090	9,25	2000	14840	16,32

Теплота образования BiO . Танатар [116], сравнивая теплоты растворения в соляной кислоте для Bi , BiO и Bi_2O_3 , нашел:



Славинский [13] рекомендует величину теплоты образования BiO —49,471 ккал/моль [161]— 50 ± 1 ккал/моль. Россини и др. [159] для твердого BiO —49,85 ккал/моль, для газообразного BiO —16,0 ккал/моль. Брицке, Капустинский и др. [170] для твердого BiO —49,5 ккал/моль.

Коуфлин [158] приводит данные зависимости теплоты образования BiO от температуры (табл. 342).

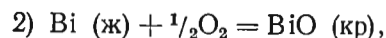
Таблица 342
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BiO
[158]

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 ккал/моль
298,16	-50000 ± 5000	1000	-51000
400	-49500	1100	-50500
500	-49500	1200	-50500
544	-49500	1300	-50500
544	-52000	—	—
600	-51500	1400	-50000
700	-51500	1500	-50000
800	-51500	1600	-49500
900	-51500	—	—

Изобарный потенциал образования BiO . Коуфлин [158] на основе рекомендованных Россини и др. [159] величин энтропий, энтальпий, температур и теплот плавления и образования висмута и его окислов дает следующие оценочные уравнения для изобарного потенциала образования BiO (вычисленные по этим уравнениям ΔZ_T^0 приведены в табл. 343):

$$1) \text{Bi (кр)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BiO (кр)},$$

$$\Delta Z_T^0 = -50450 - 4,61T \lg T + 35,51T, (298,16 - 544^\circ\text{K});$$



$$\Delta Z_T^0 = -52920 - 4,61T \lg T + 40,05T, (544 - 1600^\circ\text{K}).$$

Таблица 343
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ BiO (кр) [158]

$T, ^\circ\text{K}$	ΔZ_T^0 ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔZ_T^0 ккал/моль
<i>Кристаллический</i>			
298,16	-43500 ± 6000	900	-29000
400	-41000	1000	-26500
500	-39000	1100	-24500
544	-38000	1200	-22000
<i>Жидкий</i>			
544	-38000	1300	-19500
600	-36500	1400	-17000
700	-34000	1500	-15000
800	-31500	1600	-12500

Коуфлин рекомендует также приближенные уравнения для реакции $\text{Bi (кр)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BiO (кр)}$

$$\Delta Z_T^0 = -49630 + 21,44T;$$

для реакции $\text{Bi (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BiO (кр)}$

$$\Delta Z_T^0 = -50730 + 23,85T.$$

Брюер [161] рекомендует $\Delta Z_{298}^0 = -43,5$ ккал/моль. Карпелъянц [210, 211] рассчитал для кристаллического BiO $\Delta Z_{298}^0 = -43,2$ ккал/моль, для газообразного BiO $\Delta Z_{298}^0 = 11,1$ ккал/моль.

Трехокись висмута Bi_2O_3 ($M = 465,958$)

Кристаллическая структура Bi_2O_3 [2]. Для устойчивой модификации тип структуры — D_{2d}^7 , пространственная группа $C42v$ (тетрагональная), количество атомов в элементарной ячейке 8.

Параметры решетки при 25°C в kX : $a = 10,93$, $c = 5,62$, $c/a = 0,514$.

Для неустойчивой модификации тип структуры O_h^4 , пространственная группа $Pn3m$ (кубическая), количество атомов в элементарной ячейке 2, $a = 5,25 \text{ \AA}$.

В работе [198] при окислении пленок висмута были обнаружены две новые формы Bi_2O_3 : кубическая с параметром решетки $a = 5,65 \text{ \AA}$ (названная I) и кубическая с параметром решетки $a = 7,02 \text{ \AA}$. Тетрагональная модификация Bi_2O_3 рассматривается авторами [198] как сверхструктура модификации I.

Плотность Bi_2O_3 . М. П. Славинский [13] рекомендует для устойчивой модификации плотность 8,2 и для неустойчивой при комнатной температуре модификации 8,5 г/см³. Значения плотности по литературным данным приведены в табл. 344.

Таблица 344

ПЛОТНОСТЬ Bi_2O_3

Плотность г/см ³	Температура °C	Год	Литературный источник
8,15	—	1873	[106]
$8,20 \pm 0,1$	25	1903	[118]
$8,55 \pm 0,05$	25		
8,756	23	1924	[117]
8,929	22		

Температура плавления и превращения Bi_2O_3 . Известно несколько модификаций синтетического Bi_2O_3 . При комнатной температуре — устойчива тетрагональная и неустойчива кубическая. Первая плавится при $655-710^\circ\text{C}$ [118, 119], а перегретая до 820°C выделяет модификацию I, которая превращается при $704 \pm 4^\circ\text{C}$ в модификацию II. В фарфоровом тигле из расплава можно получить еще модификацию III, выделяющуюся при 860°C в виде длинных светло-желтых игл. Модификация I существует лишь в интервале $704-820^\circ\text{C}$ и не может быть закалена до комнатной температуры. Модификации II и III могут быть охлаждены до комнатной температуры.

Температура плавления неустойчивой модификации рекомендуется Славинским [13] равной 860°С, Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют температуру превращения равной 704°С, температуру плавления равной 817°С (для устойчивой модификации). Россини и др. [159] рекомендуют температуру плавления равной 1090°К ≈ 817°С.

Диссоциация Bi_2O_3 . При 1750°С заметного разложения Bi_2O_3 не наблюдалось [120]. При многочасовом нагревании в вакууме при 650°С в возгоне, кроме окиси, заметно темное зеркало висмута [110].

Возгонка Bi_2O_3 . Жоли [119] не наблюдал возгонки, несмотря на длительное нагревание. Рид [120] при нагревании Bi_2O_3 в окислительной атмосфере до 1750°С не обнаружил разложения. По данным Никольса и Вильбера [121], Bi_2O_3 возгоняется в вольтовой дуге. В вакууме катодной трубки наблюдается возгонка Bi_2O_3 уже при 650°С [110].

Давление насыщенного пара Bi_2O_3 . Файзер [122] определил давление насыщенного пара Bi_2O_3 , сравнивая скорости испарения Bi_2O_3 и веществ с известным давлением пара:

Температура °С	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
P , мм рт. ст.	0,008	0,031	0,078	0,202	0,465	0,980	1,97	3,83

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют температуру кипения Bi_2O_3 равной 1890°С.

Теплоемкость Bi_2O_3 . В табл. 345 приведены данные по истинной теплоемкости Bi_2O_3 , полученные Андерсоном [75].

Таблица 345

ИСТИННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Bi_2O_3

Температура		C_p кал/моль·град	Температура		C_p кал/моль·град
°С	°К		°С	°К	
-212,6	60,6	9,50	-106,8	166,4	20,85
-209,5	63,7	10,89	-97,4	175,8	21,49
-204,5	68,7	11,24	-84,7	188,5	22,35
-199,2	73,6	11,64	-75,0	198,2	22,95
-190,6	82,6	12,85	-59,9	213,3	23,87
-184,9	89,3	13,32	-34,8	238,4	24,88
-171,8	101,4	14,72	-11,1	262,1	26,17
-160,2	113,0	16,31	-1,8	271,4	26,29
-154,6	118,6	16,86	6,5	279,7	26,54
-130,1	143,1	18,93	16,1	289,3	26,25
-117,5	155,7	19,96			

Кривая теплоемкости Андерсона совпадает в своей нижней части с кривой Дебая при $\theta = 97$. В пределах 50—180°К она может быть выражена уравнением

$$C = D \left(\frac{97}{T} \right) + 2E \left(\frac{225}{T} \right) + 2E \left(\frac{568}{T} \right).$$

Усредненные величины низкотемпературных теплоемкостей Bi_2O_3 рекомендуются Брицке, Капустинским и др. [170]:

T , °К	10	25	50	100	150	200	298,1
C_p , кал/моль·град	0,49	2,95	7,33	15,04	19,48	23,10	27,13

Эти величины приводятся и в новом справочнике Келли и Кинга [216].

Данные по средним теплоемкостям Bi_2O_3 , полученные различными авторами, приведены в табл. 346.

Таблица 346

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Bi_2O_3

Средняя температура		Пределы температур, °С		Теплоемкость		Год	Литературный источник
				удельная кал/г·град	молекулярная кал/моль·град		
°С	°К	от	до				
54,5	327,7	12	97	0,0609	28,44	1841	[107]
60	333,2	20	100	0,0568	26,93	1913	[123]
112	385,2	20	204	0,0598	27,87		
166	439,2	20	312	0,0604	28,15		
217	490,2	20	414	0,0616	28,71		
266,5	539,7	20	503	0,0623	29,03		

Россини и др. [159] рекомендуют $C_p 298 = 27,2$ кал/моль·град. Келли [150, 215] и Кубашевский и Эванс [143] дают следующее уравнение теплоемкости твердого Bi_2O_3 :

$$C_p = 27,74 + 8,00 \cdot 10^{-3} T, (\pm 3\%; 298 - 800^\circ\text{K}).$$

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют для твердого Bi_2O_3

$$C_p = 23,27 + 11,05 \cdot 10^{-3} T, (\pm 2\%; 273 - 777^\circ\text{K}).$$

Теплота плавления Bi_2O_3 . Кубашевский и Эванс [143] для теплоты плавления Bi_2O_3 (при 817°С) рекомендуют величину 6,8 ккал/моль.

Россини и др. [159] принимает теплоту плавления равной также 6,8 ккал/моль, а энтропию плавления равной 6,2 э. е.

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют 6,8 ккал/моль. Келли [147] из бинарных систем рассчитал $\Delta H_{пл} = 6800$ ккал/моль и $\Delta S_{пл} = 6,24$ э. е.

Энтальпия Vi_2O_3 . Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют следующие, рассчитанные из своего уравнения теплоемкости величины энтальпии:

$T, ^\circ K$	373,1	473,1	573,1	673,1	873,1
$H_T - H_{298}^0$, ккал/моль	2680	5520	8410	11400	18360

Келли [150], интегрируя свое уравнение теплоемкости, получает следующее уравнение для энтальпии Vi_2O_3 при повышенных температурах:

$$H_T - H_{298}^0 = 24,74T + 4,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 7732, (\pm 2\%; 298 - 800^\circ K)$$

Ниже приводятся энтальпии Vi_2O_3 , рассчитанные Келли [150] по этому уравнению:

$T, ^\circ K$	400	500	600	700	800
$H_T - H_{298}^0$, ккал/моль	2770	5630	8550	11550	14620

Крестовников, Вендрих, Фейгина [174] предлагают следующее уравнение для энтальпии Vi_2O_3 :

$$H_T - H_0^0 = 23,27T + 5,525 \cdot 10^{-3}T^2.$$

В табл. 347 приводятся энтальпии Vi_2O_3 , рассчитанные по этому уравнению.

Таблица 347

ЭНТАЛЬПИЯ Vi_2O_3 , ПО [174], ккал/моль

$t, ^\circ C$	$H_T - H_0^0$	$t, ^\circ C$	$H_T - H_0^0$	$t, ^\circ C$	$H_T - H_0^0$
0	6770	200	12240	400	18160
50	8090	250	13680	450	19710
100	9450	300	15150	500	21290
150	10830	350	16640	550	22890
				600	24530

Энтропия Vi_2O_3 . Графическим интегрированием кривой теплоемкостей и экстраполированием до $0^\circ K$ по уравнению Дебая с $\theta = 97$ Андерсон получил [75] $S_{298} = 36,2$ ккал/моль·град.

Келли и Кинг [216] рекомендуют, исходя из данных Андерсона [75], $S_{298} = 36,2 \pm 0,6$ ккал/моль·град. Кубашевский и Эванс [143], Россини [159], Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют $S_{298} = 36,2 \pm 0,7$ ккал/моль·град.

Келли [150], исходя из своего уравнения теплоемкости, рассчитал следующие величины энтропий для Vi_2O_3 (табл. 348).

Теплота образования Vi_2O_3 . Значения теплоты образования по литературным источникам приведены в табл. 349.

Таблица 348

ЭНТРОПИЯ Vi_2O_3 , ПО КЕЛЛИ [150]
ккал/моль·град

$T, ^\circ K$	$S_T - S_{298}^0$	S_T^0
400	7,99	44,19
500	14,36	50,56
600	19,69	55,89
700	24,31	60,51
800	28,41	64,61

Таблица 349

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Vi_2O_3

Теплота образования		Год	Литературный источник
молекулярная ккал/моль	удельная ккал/г		
-137800	-295	1892	[124]
-136000	-201	1908	[125]
-138100	—	1955	[212]

Справочник [1] рекомендует теплоту образования Vi_2O_3 (тв) при $18^\circ C$ равной 135,5 ккал/моль.

Для стандартной теплоты образования Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют $-138,0 \pm 4,0$ ккал/моль. М. П. Славинский [13] рекомендует $-136,8$ ккал/моль, Россини и др. [159] и Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют $-137,9$ ккал/моль. Очевидно, можно принять величину $-138,0$ ккал/моль. Теплоты образования Vi_2O_3 при различных температурах приведены в табл. 350.

Изобарный потенциал образования Vi_2O_3 . Андерсон [75], используя теплоту образования Vi_2O_3 и энтропии O_2 , Vi и Vi_2O_3 (последние две величины найдены им самим), вычислил при 25° $\Delta Z^0 = -118\,000$ ккал.

Кортюм [162] рекомендует $\Delta Z_{298}^0 = -118,7$ ккал/моль.

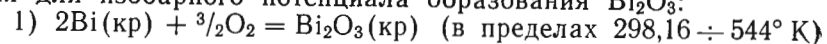
Таблица 350

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Vi_2O_3 (кр)
и Vi_2O_3 (ж)
ПО ДАННЫМ КОУФЛИНА [158]

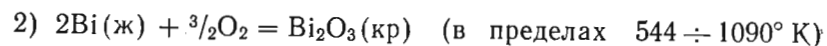
$T, ^\circ K$	ΔH_T^0 , ккал/моль	$T, ^\circ K$	ΔH_T^0 , ккал/моль
Кристаллический		1000	140000
298	138000	1090	139500
	± 10000	Жидкий	
400	137500	1090	133000
500	137000	1100	132500
544	137000	1200	131500
544	142000	1300	130500
600	142000	1400	129000
700	141500	1500	128000
800	141000	1600	126500
900	140500		

Примечание. В интервале температур $298-544^\circ K$ висмут кристаллический, в интервале $544-1600^\circ K$ — жидкий.

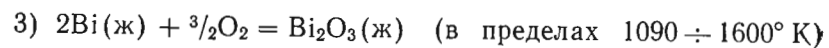
Коуфлин [158] на основе рекомендованных Россини и др. [159] величин энтропий, энтальпий, температур и теплот плавления и образования висмута и его окислов дает следующие уравнения для изобарного потенциала образования Bi_2O_3 :



$$\Delta Z_T^0 = -139\,000 - 11,56T \lg T + 2,15 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,3 \cdot 10^5 T^{-1} + 96,52T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -142\,270 + 2,30T \lg T - 3,25 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,3 \cdot 10^5 T^{-1} + 67,55T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -147\,350 - 32,84T \lg T + 0,75 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,3 \cdot 10^5 T^{-1} + 174,59T.$$

Таблица 351

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ Bi_2O_3 (кр)
и Bi_2O_3 (ж) [158]

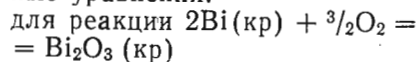
$T, ^\circ\text{К}$	$\Delta Z_T^0, \text{ ккал/моль}$	$T, ^\circ\text{К}$	$\Delta Z_T^0, \text{ ккал/моль}$
Кристаллический		1000	-71000
298	-118500	1090	-65000
	± 10000	Жидкий	
400	-112000	1090	-65000
500	-106000	1100	-64500
544	-103000	1200	-58000
544	-103000	1300	-52000
600	-99000	1400	-46000
700	-92000	1500	-40000
800	-85000	1600	-34500
900	-78000		

Примечание. В интервале температур 298—544° К висмут кристаллический, в интервале 544—1600° К — жидкий.

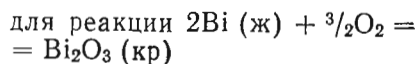
$T, ^\circ\text{К}$	400	500	600	700	800
$\Phi'', \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$	37,24	39,26	41,64	44,01	55,26

Вычисленные по этим уравнениям ΔZ_T^0 приведены в табл. 351.

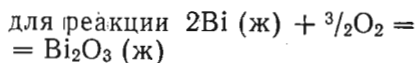
Коуфлин для изобарного потенциала образования Bi_2O_3 рекомендует также приближенные уравнения:



$$\Delta Z_T^0 = -137\,500 + 23,85T.$$



$$\Delta Z_T^0 = -141\,050 + 69,94T,$$



$$\Delta Z_T^0 = -128060 + 58,29T.$$

Функция Φ'' для Bi_2O_3 . Ниже приведены значения функции Φ'' , рассчитанные по данным [150] и табл. 351:

Четырехокись висмута Bi_2O_4 ($M = 481,958$)

Bi_2O_4 теряет кристаллизационную воду при 160—170° С [126]. Согласно Брюеру [161], высшие окислы висмута неустойчивы при давлении 1 атм даже в атмосфере кислорода.

Плотность Bi_2O_4 . $D = 5,60 \text{ г/см}^3$ [127].

Диссоциация Bi_2O_4 . Bi_2O_4 переходит в Bi_2O_3 при нагревании в токе кислорода выше 300° С, в токе CO_2 при 245—250° С [127]. Bi_2O_4 разлагается при 160° С, а гидрат уже при 100° С выделяет кислород [128].

Изобарный потенциал образования Bi_2O_4 . По Латимеру [209], для Bi_2O_4 $\Delta Z_{298}^0 = -109,0 \text{ ккал/моль}$.

Пятиокись висмута Bi_2O_5 ($M = 497,957$)

Кристаллогидрат Bi_2O_5 теряет воду при 120° С, переходя в красно-коричневый Bi_2O_5 .

Температура плавления Bi_2O_5 , согласно [1], равна -150° С. Плотность Bi_2O_5 . $D = 5,10 \text{ г/см}^3$ [1, 127].

Диссоциация Bi_2O_5 . Разлагается при долгом соприкосновении с водой, образуя гидраты низших окислов. В токе кислорода переходит при 250° С в Bi_2O_4 , при 305° С — в Bi_2O_2 [127]. Гидрат $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет H_2O и O в вакууме над P_2O_5 без нагревания, при 100° С быстро переходит в Bi_2O_4 и Bi_2O_3 [128].

Энтропия Bi_2O_5 . Харт [213] для кристаллического Bi_2O_5 рассчитал $S_{298}^0 = 35,7 \text{ э. е.}$

§ 31. СУЛЬФИДЫ ВИСМУТА

Синтетической химии известны два сульфида висмута — BiS (или Bi_2S_2) и Bi_2S_3 . Индивидуальное существование доказано лишь для Bi_2S_3 . Пелабон [101] доказывал существование BiS , опираясь на результаты термического анализа, но позднее согласился с мнением Атена [102], который отрицает существование BiS .

Герасимов [200] получил данные, указывающие на существование BiS в расплаве $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ с малым содержанием серы. В справочнике Хансена и Андерко [153] рекомендуется диаграмма Атена. Принципиально такая же диаграмма рекомендуется Волом [224], использующим вариант Фогеля и Мессенхаузе-на [225].

Уразов, Большаков, Федоров, Василевская [201] также получили данные, аналогичные данным Атена, и отрицают существование BiS в твердом состоянии.

Моносульфид висмута BiS ($M = 241,044$)

BiS — черный, темно-серый порошок без блеска. Плотность (согласно [103]) 7,6—7,8 г/см³. В справочнике [1] рекомендуется плотность 7,7 г/см³ при 20°С. Температура плавления моносульфида висмута приведена в табл. 352.

Таблица 352
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ BiS

Температура		Год	Литературный источник
°С	°К		
685	958,2	1909	[101]
718	991,2	1915	[104]
680	953,2	1919	[105]

Россини и др. [159] рекомендуют температуру плавления BiS равной 958°К \approx 685°С.

Сульфид висмута Bi₂S₃ ($M = 514,152$)

Кристаллическая структура Bi₂S₃ [2, 3]. Тип структуры D5₈. Пространственная группа *Pbnt* (орторомбическая). Количество молекул Bi₂S₃ в элементарной ячейке 4. Параметры решетки при 25°С (в Å): $a = 11,13$, $b = 11,27$, $c = 3,97$.

Плотность Bi₂S₃. Плотность, согласно [106], составляет 7,39 г/см³. Эта же величина рекомендуется М. П. Славинским [13] и справочником [1].

Температура плавления Bi₂S₃. Температура плавления, по Славинскому [13], составляет 685°С, по Кубашевскому и Эвансу [143] — ниже 750°С. Согласно же диаграмме Bi—S, соединение Bi₂S₃ сублимирует. Келли [147] рекомендует температуру плавления равной 1020°К.

Летучесть, давление насыщенного пара Bi₂S₃. Bi₂S₃ возгоняется в небольших количествах при высоких температурах в токе СО₂. В вакууме перегоняется без разложения при 740°С (Дамм, Крафт [110]); Кольмейер [111] дал описание явлений, сопровождающих нагревание Bi₂S₃:

- 225°С — первый дым,
- 300—750°С — нормальное нагревание,
- 760°С — жидкость бурлит,
- 825°С — сильное бурление,
- выше 825°С — дым, медленное нагревание,
- 1130°С — большое поглощение тепла,
- 1210—1330°С — нормальное нагревание,
- 1330°С — задержка в нагревании, отщепление серы,
- 1410—1440°С — очень медленное повышение точки кипения,
- 1535°С — наивысшая достигнутая температура в печи.

Исакова [226] исследовала суммарное давление пара природного висмутита Bi₂S₃ (содержащего 78,1% Bi и 18,1% S) методом переноса (в атмосфере аргона) и статическим методом (в кварцевых реакционных сосудах). Результаты представлены в табл. 353. На основе этих данных Исакова рекомендует уравнение зависимости давления пара висмутита (при 700—1150°С):

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{7650}{T} + 7,05.$$

Таблица 353
ДАВЛЕНИЕ ПАРА ПРИРОДНОГО ВИСМУТИТА ВИСМУТА [226]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$\lg p$	Метод
700	$2,88 \times 10^{-1}$	-0,541	Переноса
800	$7,94 \times 10^{-1}$	-0,1	
850	1,698	0,23	
900	2,924	0,466	
1000	11,91	1,076	
700	$2,88 \times 10^{-1}$	-0,541	Статистический
800	1,39	0,143	
950	5,346	0,728	
1000	17,66	1,247	
1100	32,89	1,517	
1150	45,39	1,657	

Теплоемкость Bi₂S₃. До последнего времени имелись только данные измерений, проведенных Реньо [107] в 1841 г., который рекомендовал в интервале от 11,5 до 99°С величину средней теплоемкости, равную $\bar{C}_p = 30,86 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

Эта величина приводилась в большинстве справочников. На основе данных Реньо Келли [148, 215] рекомендовал уравнение для теплоемкости Bi₂S₃ в интервале от 298 до 1000°К:

$$C_p = 28,90 + 6,10 \cdot 10^{-3}T.$$

Однако последние данные измерений низкотемпературной теплоемкости Bi₂S₃, полученные Романовским и Тарасовым [214], использовавшими адиабатический калориметр, приводят к $C_p 298 = 5,83 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, что значительно меньше величины Реньо. В табл. 354 приведены результаты их работы.

Таблица 354
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Bi₂S₃, ПО [214]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль × град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль × град
65	2,88	200	5,38
80	3,40	220	5,50
100	3,97	250	5,63
120	4,43	280	5,77
150	4,93	290	5,80
180	5,22	300	5,84

Теплота плавления Bi_2S_3 . Согласно Келли [147] (из двойных систем), теплота плавления Bi_2S_3 составляет 8,9 ккал/моль. Эта же величина рекомендуется также Кубашевским и Эвансом [143] и Брицке и Капустинским [170].

Энтродия Bi_2S_3 . Келли [148] из рассчитанной им энтропии образования Bi_2S_3 $\Delta S_{298} = -16,3$ э. е. и энтропий элементов: Bi $S_{298} = 13,6$ и $S_{\text{ромб.}}$ $S_{298} = 7,64$ э. е. определил энтропию Bi_2S_3 $S_{298} = 33,8$ э. е.

Кубашевский и Эванс [143] по данным [154] рекомендуют для Bi_2S_3 $S_{298} = 37,2$ э. е.; в справочнике Россини и др. [159] указывается $S_{298} = 35,3$ э. е. В работе [214] рассчитано $S_{298}^0 = 47,9$ э. е. Сводка [211] рекомендует $S_{298}^0 = 37,1$ э. е.

Энтродия плавления Bi_2S_3 . Келли [147] для энтропии плавления Bi_2S_3 рекомендует величину $\Delta S_{\text{пл}} = 8,73$ э. е.

Теплота образования Bi_2S_3 . Теплоты образования Bi_2S_3 , определенные различными авторами, приведены в табл. 355.

Таблица 355

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Bi_2S_3

ΔH_{298}^0 ккал/моль	Метод определения	Год	Литературный источник
-39800	Из констант восстановления водородом и диссоциации Bi_2S_3 $2 \text{Bi} (\text{ж}) + 3/2 \text{S}_2$	1925	[108]
-44010		1937	[148]
-80580 (при 600° С)		1937	[203]
-31085 (при 25° С)	2 Bi (тв) + 3 S (г)	1937	[203]
-32500		1939	[204]
-42200	Из реакции диссоциации Bi_2S_3 Вычислено по правилу Менделеева с поправками	1943	[154]
-40000		1960	[183]

Келли [148] рекомендует следующее уравнение зависимости теплоты образования Bi_2S_3 от температуры:

$$\Delta H_T^0 = -15420 + 7,40T - 8,91 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Теплота образования Bi_2S_3 из элементов по реакции $2\text{Bi}(\text{тв}) + 4\text{S}(\text{г}) = \text{Bi}_2\text{S}_3$, рекомендуемая в основных современных справочниках (ккал/моль):

Вейбке, Кубашевский [154]	-32,5
Брицке, Капустинский и др. [170]	-44,0
Россини и др. [159]	-43,80

Кубашевский, Эванс [143]	-42,2
Бокрис и др. [223]	-43,8
Келли [148]	-44,01

Изобарный потенциал образования Bi_2S_3 . Брицке и Капустинский [115] на основании константы диссоциации Bi_2S_3 подсчитали изобарный потенциал образования Bi_2S_3 на 1 моль S_2 :

Температура, °К	687	783	882	996
Изобарный потенциал, ккал/моль	-29610	-23370	-16890	-9470

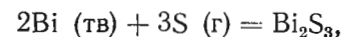
Герасимов [203] при изучении реакции $2\text{Bi}(\text{ж}) + 3/2\text{S}_2 = \text{Bi}_2\text{S}_3$ (тв) вывел следующую зависимость для ΔZ :

$$\Delta Z = -80580 + 62,02T.$$

Ниже приводятся значения ΔZ , по [203]:

T, °К	500	600	700	800	900
$-\Delta Z^0$, ккал/моль	49570	43370	37340	30960	24760

Келли [148] и Ланге [172], принимая $\Delta Z_{298}^0 = -39140$ ккал/моль, рекомендуют следующее уравнение зависимости изобарного потенциала образования Bi_2S_3 от температуры:



$$\Delta Z_T^0 = -45420 - 17,04T \lg T + 8,91 \cdot 10^{-3}T^2 + 60,59T.$$

Россини и др. [159] рекомендуют $\Delta Z_{298}^0 = -39,4$ ккал/моль.

Диссоциация Bi_2S_3 . Bi_2S_3 может быть нагрет до 100° С без потери веса. При 200° С вес немного убывает, но затем остается постоянным при длительном нагревании до темно-красного каления (Розе [112]). При нагревании до белого каления в токе CO_2 можно почти полностью удалить серу (Шнейдер [109] и Мурло [113]). Разложение Bi_2S_3 начинается в токе N_2 выше 300° С (Мозер, Нейссер [114]).

Давление диссоциации Bi_2S_3 вычисляли из опытных констант равновесия $1/3 \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{H}_2 = 2/3 \text{Bi}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{S}$ Еллинек и Цаковский [108], Брицке и Капустинский [115], Герасимов [203] с учетом растворимости Bi_2S_3 в жидком висмуте, Шенк и Форст [204]; Герасимов [205] определял также давление диссоциации Bi_2S_3 непосредственно методом потока (табл. 355а).

Таблица 355а
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Bi_2S_3

$t^\circ \text{C}$	$\frac{1}{t^\circ \text{C}} \cdot 10^3$	$\lg P_{\text{S}_2} \text{ (ам)}$	$t^\circ \text{C}$	$\frac{1}{t^\circ \text{C}} \cdot 10^3$	$\lg P_{\text{S}_2} \text{ (ам)}$
Эллинек и Цаковский [108]			Герасимов [203]		
440	1,402	-6,27	400	1,485	-8,270
515	1,269	-5,10	450	1,383	-7,200
			500	1,293	-6,150
			550	1,215	-5,214
			600	1,145	-4,410
Брицке и Капустинский [115]			Герасимов [205]		
414	1,455	-9,497	650	1,083	-2,542
510	1,277	-6,264	750	0,977	-1,674
609	1,134	-3,970			
723	1,004	-2,574			

§ 32. ХЛОРИДЫ ВИСМУТА

Диаграмма плавкости системы $\text{Bi}-\text{Cl}$ изучалась Герцем и Гутманом [103], Эггинком [50] и Марино и Бекарелли [54]. Все эти исследователи пришли к различным результатам. По Эггинку, имеются хлориды: BiCl , BiCl_2 и BiCl_3 .

Эггинк [50] тщательно исследовал диаграмму плавкости и не нашел соединения BiCl_2 .

Марино и Бекарелли [54], исследуя системы $\text{Bi}-\text{Cl}$ и $\text{Bi}-\text{Br}$, пришли к следующему выводу: системы, содержащие 5—85%

Таблица 356

ЛИКВИДУС ДИАГРАММЫ
 $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ [103]

Содержание BiCl_2 %	Температура плавления $^\circ\text{C}$	Содержание BiCl_2 %	Температура плавления $^\circ\text{C}$
54	225	79,2	164
63,9	158	84,7	177
66,7	163	94,3	193
69,4	162	100	227
77,5	156		

BiCl_3 , образуют выше 320°C два жидких слоя (верхний — черный, нижний — белый, блестящий, металлический). При охлаждении ниже 320°C в нижнем слое образуются кристаллы α переменного состава; точка плавления их также непостоянна и точно не определена, она выше точки плавления чистых компонентов. При 240°C кристаллы α превращаются в кристаллы β , которые плавятся при 260°C .

Второй слой при охлаждении дает эвтектику $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ при 180°C .

Герц и Гутман [103] изучали диаграмму плавкости системы $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$; полученные ими результаты указывают на существование BiCl_2 (табл. 356).

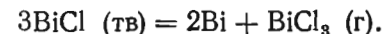
Более новые данные по системе $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ получены в работе Дарнелла, Иосима и др. [180], где на основе результатов термического анализа построена фазовая диаграмма (см. также работу Соколовой [194]).

Однохлористый висмут BiCl ($M=244,433$)

По Эггинку [50], BiCl получается при нагревании смеси висмута с треххлористым висмутом при 40%-ном избытке висмута до 330°C . Корбет [181] указывает, что при 323°C происходит диспропорционирование BiCl по реакции $3\text{BiCl}(\text{тв}) = 2\text{Bi}(\text{тв}) + \text{BiCl}_3(\text{г})$.

Соколова [194] считает BiCl неустойчивым, Брюер [179] — метастабильным.

В работе [178] методом Кнудсена изучалось давление BiCl_3 при диспропорционировании $\text{BiCl}(\text{тв})$:



Был сделан вывод о метастабильности BiCl в отношении продуктов диспропорционирования. Для реакции $3\text{BiCl}(\text{тв}) = 2\text{Bi}(\text{ж}) + \text{BiCl}_3(\text{г})$ измерены давления диспропорционирования:

$$\lg P_{\text{BiCl}_3}(\text{ам}) = \frac{-6360 \pm 60}{T} + (9,29 \pm 0,14).$$

Для этой реакции

$$\Delta Z_T^0 = (0,735 \pm 0,306) + (0,00303 \pm 0,00072)T \text{ ккал/моль } \text{BiCl}_3,$$

$$\Delta H = 0,735 \text{ ккал/моль}; \Delta S = 3,03 \pm 0,72 \text{ э. е.}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 1,638 \pm 0,375 \text{ ккал/моль } \text{BiCl}_3.$$

По данным [178], для образования $\text{BiCl}(\text{кр})$

$$\Delta Z_{298}^0 = -25,0 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{298} = -18,0 \text{ э. е.}$$

$\Delta H_{298}^0 = -30,4 \text{ ккал/моль}$ и там же определена $S_{298}^0 = 22 \text{ э. е.}$

Термодинамические величины для BiCl в состоянии идеального газа. Келли и Кинг [216], исходя из молекулярных констант, приведенных в работах [175, 184], рекомендуют для газообразного BiCl $C_{p,298} = 8,62 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ и $S_{298}^0 = 60,9 \pm 0,5 \text{ э. е.}$

Стивенсон [175] из молекулярных констант определил $S_{298}^0 = 60,9 \pm 0,5$ э. е. для газообразного BiCl . Россини [159] рекомендует $S_{298}^0 = 58,9$ кал/моль·град.

Келли [215], исходя из данных работ [175 и 184] по молекулярным константам, составил следующие уравнения для теплоемкости и энтальпии BiCl в состоянии идеального газа (точность 0,1%, интервал 298—2000° К):

$$C_p = 8,93 - 0,26 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$H_T - H_{298}^0 = 8,93T + 0,26 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 2750.$$

Рассчитанные Келли по этим уравнениям энтальпии и энтропии BiCl приведены в табл. 357.

Таблица 357

ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ BiCl В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, ПО КЕЛЛИ [215]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	885	2,55	1000	6205	10,67
500	1765	4,52	1200	7985	12,29
600	2650	6,13	1400	9770	13,67
700	3535	7,42	1600	11555	14,86
800	4425	8,68	1800	13340	15,91
900	5315	9,73	2000	15130	16,85

В работе [214] для газообразного BiCl рассчитана $\Delta H_{298}^0 = 7$ ккал/моль. Россини и др. [159] рекомендуют следующие термодинамические константы для газообразного BiCl :

$$\Delta H_{298}^0 = + 10,7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta Z_{298}^0 = + 5,2 \text{ ккал/моль}.$$

Энергия диссоциации на атомы при 0° К составляет, по Гербергу и Спинксу [184], $D_0 = 69$ ккал/моль, по Гейдону [185], $D_0 = 67 \pm 4,6$ ккал/моль.

Двухлористый висмут BiCl_2 ($M = 279,886$)

Это соединение Эггинком [50] не найдено. Но, согласно Славинскому [13], его существование подтверждается многочисленными работами. BiCl может быть получен в виде маслообразной черной массы действием хлора на висмут, а также восстановлением трехлористого висмута фосфором, серебром, цинком,

ртутью, оловом. Брюер [179] считает двухлористый висмут неустойчивым. Температура плавления, согласно [13], равна 163° С.

При нагревании BiCl_2 разлагается на Bi и BiCl_3 начиная от 300° С. При нагревании на воздухе получается BiOCl , в атмосфере хлора — желто-красный Bi_3Cl_8 .

Плотность BiCl_2 , согласно [103], составляет 4,85—4,88 г/см³. Славинский [13] рекомендует плотность равной 4,86 г/см³.

Трехлористый висмут BiCl_3 ($M = 315,339$)

Плотность BiCl_3 . Значения плотности BiCl_3 приведены в табл. 358.

Таблица 358

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО BiCl_3

Плотность	Условия	Год	Литературный источник
4,755	25° С (пикнометр.)	1921	[130]
4,727	25° С (экстрапол.)	1931	[131]
4,801	—79° С		
4,883	—195° С		
4,91	—273° С (экстрапол.)		

Справочник [1] рекомендует 4,75 г/см³ при 25° С. Славинский [13] рекомендует 4,75 г/см³ при нормальной температуре, а при температуре плавления 3,91 г/см³.

Плотность жидкого BiCl_3 , по данным [133 и 102], приведена в табл. 359.

Таблица 359

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО BiCl_3

Температура, °С	Плотность, г/см ³	
	по [133]	по [102]
250	3,87	—
260	3,84	3,85
270	3,82	3,84
280	3,80	3,83
290	3,77	3,81
300	3,75	3,79
310	3,73	3,77
320	3,71	3,74
330	3,69	3,71
340	3,66	3,67
350	3,64	—

Таблица 360

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ BiCl_3

Температура		Год	Литературный источник
°С	°К		
225—	498,2—	1881	[127]
230	503,2		
232,5	505,7	1908	[50]
227	500,2	1907	[103]
224	497,2	1916	[134]
224	497,2	1916	[54]
233	506,2	1916	[134]
233	506,2	1917	[129]
232,5	505,7	1925	[135]
233,5	506,7	1960	[166]

Плотность жидкого BiCl_3 может быть выражена уравнением [129]

$$D = 3,860 - 0,00232(t - 250).$$

Коэффициент термического расширения при 20—150°С $\alpha = 0,03167$ [132].

Температура плавления BiCl_3 . Температура плавления BiCl_3 приведена в табл. 360.

Справочник [1] рекомендует $t_{\text{пл}} = 230,2^\circ\text{C}$. Кубашевский и Эванс [143] предлагают $t_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$, а Россини и др. [159] 505°C . По-видимому, лучшим является значение из $506,7^\circ\text{K}$ [166].

Давление насыщенного пара BiCl_3 . Данные различных авторов приведены в табл. 361 и 362.

Таблица 361

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА BiCl_3

Температура		Давление пара мм рт. ст.		Литературный источник	Температура		Давление пара мм рт. ст.		Литературный источник
°С	°К	наблю- денное	вычис- ленное		°С	°К	наблю- денное	вычис- ленное	
94,1	367,3	19,8		[137]	429,1	702,3	627,1	624,1	[138]
212,3	485,5	36,7			433,1	706,2	682,5	672,3	[138]
287,3	560,5	56			434	707,2	707,2	701,7	[137]
338,3	611,6	86,5	86,4		438,9	712,1	749,6	738,0	[138]
348,9	622,1	107,0	112,2	[138]	439	712,2	755,5	—	[137]
362,9	636,1	160,0	158,5		439,8	713,0	758,4	758,3	[138]
371,4	644,6	238	—		440,3	713,5	751,4	766,6	
374,4	647,6	207,2	203,8		440,7	713,9	765,2	773,5	
378,7	651,9	226,2	224,7	[137]	435—	708,2—	760	—	[139]
388,4	661,6	289,7	276,8		441	714,1	—	—	
393,1	666,3	309,3	307,0	[138]	448,2	715,4	760	—	[137]
396,8	670,0	325,2	310,3		445,1	718,3	831,5	—	
396,3	669,5	325,6	331,0		447	720,2	760	—	[140]
403,2	676,4	408,4	—		447,9	721,1	885,2	877,7	
408,2	681,4	413,5	416,7	[137]	454,9	728,1	1000,8	991,4	[138]
407,6	680,8	415,4	411,7		460,9	734,1	1098,3	1098,3	
416,2	689,4	480,1	488,0		466,0	739,2	1205,0	1198,3	
421,8	695,0	546,0	543,7		468,8	742,0	1235,0	—	[137]
424,9	698,1	570,6	575,7	[138]	472,3	745,5	1328,7	1327,1	[138]
426,5	699,7	569,7	594,4						

Зависимость давления насыщенного пара BiCl_3 от температуры. Евневич и Суходский [138] дают уравнение

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = \frac{-42,5041}{T} + 1,75 \lg T + 0,001585 + 4,97924.$$

Кубашевский и Эванс [143] в интервале от температуры плавления до температуры кипения рекомендуют следующее уравнение:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -5980T^{-1} - 7,05 \lg T + 31,38.$$

Дарнелл и Иосим [178] дают для давления сублимации BiCl_3 (тв) $\lg P(\text{мм рт. ст.}) = (-6200 \pm 30)T^{-1} + 9,95 \pm 0,07$ (в интервале от 371 до 468°K).

Температура кипения, по [1], равна 447°C . Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют $t_{\text{кип}} = 441^\circ\text{C}$. Эту же величину рекомендуют Россини и др. [159] и Брицке, Капустинский и др. [170].

Теплоемкость BiCl_3 . Тополь, Майер и Рэнсом [166] получили следующие величины для теплоемкости BiCl_3 (средней):

	Твердое	Жидкое
$T, ^\circ\text{C} \dots \dots \dots$	$180 + 233,5$	$233,5 + 285$
$C_p, \text{кал/моль} \cdot \text{град} \dots \dots \dots$	$26,1 \pm 1,4$	$34,3 \pm 1,1$

Россини и др. [159] рекомендуют для твердого BiCl_3 $C_{p, 298} = 19,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Келли и Кинг [216] также рекомендуют для твердого BiCl_3 $C_{p, 298} = 19,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Новые экспериментальные данные [166] не согласуются с ранее рекомендованными и их следует предпочесть.

Теплота плавления BiCl_3 . Подсчитанная как разность теплот испарения и возгонки (из давлений пара) теплота плавления по данным [178] равна $6,5 \text{ ккал/моль}$. По калориметрическим определениям [160] теплота плавления BiCl_3 равна $5,50 \pm 0,15 \text{ ккал/моль}$. По данным [166], теплота плавления BiCl_3 в точке плавления равна при калориметрическом определении $5,68 \pm 0,08 \text{ ккал/моль}$, при криоскопическом определении в расплавах BiCl_3 и галлоидных солей щелочных металлов $5,48 \pm 0,25 \text{ ккал/моль}$. В справочниках рекомендуются иные значения.

Таблица 362
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА
 BiCl_3 , СОГЛАСНО [163]
(УСРЕДНЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ)

$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.
242	5	343	100
244	10	372	200
287	20	405	400
311	40	441	760
324	60		

По Кубашевскому и Эвансу [143], Брицке, Капустинскому [170] и Россини и др. [159], теплота плавления BiCl_3 равна $2,6 \pm 0,5$ ккал/моль; Келли [147] из бинарных систем рассчитал 2600 кал/моль и ΔS плавления, равной 5,23 кал/моль·град.

Следует предпочесть новую экспериментальную величину $5,6 \pm 0,1$ ккал/моль.

Теплота испарения BiCl_3 . По Майеру [137], теплота испарения в точке кипения составляет 18,3 ккал/моль.

Евневич и Суходский [138] приводят следующие данные:

Температура, °К	600	650	700	713	750
$L_{\text{исп}}$, кал/моль	18905	18625	18310	18220	17960

По данным [182], при 260°C $L_{\text{исп}} = 20,4 \pm 0,5$ ккал/моль, при 300°C $L_{\text{исп}} = 18,9 \pm 0,2$ ккал/моль. По Кубашевскому и Эвансу [143], рекомендуется:

Температура, °С	25	441
$L_{\text{исп}}$, ккал	$23,2 \pm 1,5$	$17,3 \pm 0,5$

Россини и др. [159] рекомендуют теплоту испарения при 441°C равной 17,35 ккал/моль; та же величина дается в [170].

Теплота возгонки BiCl_3 . Из давления пара BiCl_3 (тв) [178] $\Delta H_{\text{возг}}^0 = 28,4 \pm 0,1$ ккал/моль в интервале $371-468^\circ\text{K}$. При перерасчете на 298°K получается $29,1 \pm 0,1$ ккал/моль (ΔC_p , по Кубашевскому и Эвансу, равно для возгонки $-10,4$ кал/град·моль BiCl_3).

Энтропия BiCl_3 . Келли и Кинг [216] для твердого BiCl_3 рассчитали $S_{298}^0 = 36,3 \pm 2,0$ э. е., исходя из данных Дарнелла и Иосима [178] по энтропии возгонки и принимая для газообразного BiCl_3 $S_{298}^0 = 85,4 \pm 1,0$ э. е. Авторы [178] этим же путем пришли к величине $S_{298}^0 = 36,4$ э. е.

Россини и др. [159] рекомендуют для BiCl_3 твердого $S_{298}^0 = 45,3$ э. е., для BiCl_3 газообразного $S_{298}^0 = 85,3$ э. е.

Брицке, Капустинский и др. [170] рекомендуют соответственно $S_{298}^0 = 45,8 \pm 4$ э. е. и $S_{298}^0 = 85,5 \pm 3$ э. е.

Теплота образования BiCl_3 . Значения теплоты образования BiCl_3 приведены в табл. 363.

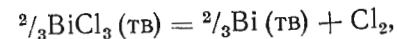
Брицке, Капустинский и др. [170] при 18°C рекомендуют теплоту образования 90,6 ккал/моль. Справочник [1] рекомендует теплоту образования 90,61 ккал/моль при 18°C .

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют теплоту образования при 298°K равной $90,6 \pm 2,0$ ккал/моль. Кортюм [162] рекомендует для кристаллического BiCl_3 90,61 ккал/моль, для газообразного BiCl_3 64,7 ккал/моль.

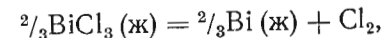
Изобарный потенциал образования BiCl_3 . Согласно работе [178], для кристаллического BiCl_3 $\Delta Z_{298}^0 = -73,5$ ккал/моль. Фихте [173] принимает для кристаллического BiCl_3 $\Delta Z_{298}^0 = -76390$ кал/моль.

Россини и др. [159] для кристаллического BiCl_3 рекомендуют $\Delta Z_{298}^0 = -76,23$ ккал/моль, для газообразного $-\Delta Z_{298}^0 = -62,2$ ккал/моль.

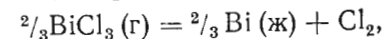
Кубашевский и Эванс [143], основываясь на данных работы [157], рекомендуют следующие уравнения изобарного потенциала образования треххлористого висмута:



$$\Delta Z_T^0 = -62400 - 12,05 T \lg T + 66,6T (\pm 3000 \text{ кал}; 298 - 503^\circ\text{K});$$

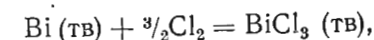


$$\Delta Z_T^0 = -63570 - 17,5T \lg T + 83,4T (\pm 4000 \text{ кал}; 544 - 714^\circ\text{K});$$

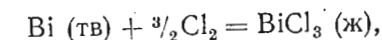


$$\Delta Z_T^0 = -45330 + 3,96 T \lg T - 3,42T (\pm 5000 \text{ кал}; 714 - 1500^\circ\text{K}).$$

Фихте [173] рекомендует в соответствующих пределах следующие уравнения для различных реакций образования треххлористого висмута:



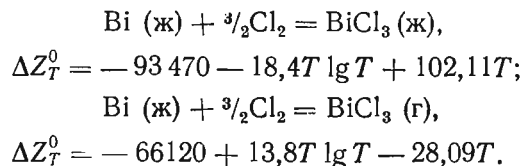
$$\Delta Z_T^0 = -92120 - 11,5T \lg T + 81,22T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -91510 - 20,7T \lg T + 104,80T;$$

Таблица 363
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BiCl_3

Теплота образования ΔH_{298}^0		Год	Литературный источник
молекулярная кал/моль	удельная кал/г		
-90630	287	1875	[136]
-77580	246	1883	[136]
-73600	233	1958	[178]



Термодинамические величины для BiCl_3 в состоянии идеального газа. Келли [150, 215], исходя из имеющихся данных по молекулярным константам BiCl_3 [184], составил следующие уравнения для теплоемкости и энтальпии треххлористого висмута в состоянии идеального газа:

$$C_p = 19,85 - 0,74 \cdot 10^5 T^{-2} (\pm 1\%; 298 - 1000^\circ \text{K}),$$

$$H_T - H_{298}^0 = 19,85T + 0,74 \cdot 10^5 T^{-1} - 6166.$$

Величины энтальпий и энтропий, вычисленные Келли из этих уравнений, приведены в табл. 364.

Таблица 364
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО BiCl_3 ,
ПО КЕЛЛИ [150, 215]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ ккал/моль	$S_T - S_{298}^0$ э. е.	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ ккал/моль	$S_T - S_{298}^0$ э. е.
400	1960	5,66	800	9805	19,24
500	3905	10,00	900	11780	21,56
600	5865	13,57	1000	13760	23,65
700	7835	16,61			

Четыреххлористый висмут BiCl_4 ($M = 350,792$)

Температура плавления [1,159] равна $225^\circ \text{C} \approx 498^\circ \text{K}$.

Таблица 365
ПЛОТНОСТЬ BiOCl

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность г/см^3	Год	Литературный источник
20	7,2	1881	[127]
15	7,117	1900	[141]

Хлорокись висмута BiOCl ($M = 260,432$)

Плотность BiOCl . Значения плотности BiOCl приведены в табл. 365.

Рекомендованная [1] величина плотности $7,72 \text{ г/см}^3$.

BiOCl при нагревании разлагается, желтеет, затем становится коричневым, при ок-

лаждении окраска исчезает лишь частично, остаток не имеет определенного состава. При светло-красном калении BiOCl плавится с выделением пара BiCl_3 [141, 142].

Герц [142] наблюдал возгонку BiOCl при прокаливании в тигле.

Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют для BiOCl температуру плавления 218°C и температуру кипения 461°C .

Энтропия BiOCl . Россини [159] рекомендует $S_{298} = 20,6$ э. е.

Теплота образования BiOCl . Теплота образования BiOCl приведена в табл. 366.

Россини [159] и Кубашевский и Эванс [143] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -87,3 \pm 0,3$ ккал/моль, Брицке и Капустинский дают величину $\Delta H_{298}^0 = -89,8$ ккал/моль.

Изобарный потенциал образования BiOCl . Россини [159] на основе работы [206] рекомендует $\Delta Z_{298}^0 = -77,0$ ккал/моль.

§ 33. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Восстановление окислов висмута водородом

BiO легко восстанавливается водородом при $300-310^\circ \text{C}$ (Гутбир [145]). При нагревании ниже 300°C кислорода остается несколько меньше, чем соответствует формуле BiO [146].

Bi_2O_4 при $265-270^\circ \text{C}$ восстанавливается водородом до BiO ; Bi_2O_5 при 215°C восстанавливается водородом до Bi_2O_4 , а при 255°C — до Bi_2P_3 (Мюир [146]).

Восстановление окислов висмута окисью углерода

BiO легко восстанавливается окисью углерода при 250°C (Мюир [146]). При нагревании в токе CO_2 выше точки плавления висмута BiO разлагается на Bi и Bi_2O_3 [149]. Bi_2O_3 восстанавливается CO при 175°C . После длительной сушки над P_2O_5 восстановление начинается лишь при 430°C [227]. Изучая ход восстановления во времени, Бризли [228] отметил перелом кривой вос-

Таблица 366
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ BiOCl

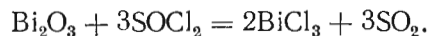
ΔH_{298}^0 ккал/моль	Методы определения	Год	Ссылка
-87,8	Расчеты по реакции $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{BiOCl}_{\text{кр}} +$ $+ 2\text{HCl}$	1883	[136]
-89,4	Измерением э. д. с.	1918	[206]

становления при 300°С в момент достижения состава $\text{BiO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5$ начинает восстанавливаться в токе CO уже при 75°С [146].

Действие на окислы висмута H_2S , SO_2 и других газов

BiO при нагревании в токе H_2S ведет себя как смесь $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}(\text{OH})_3$ [229]. В токе SO_2 образуется сначала краснокоричневый возгон, содержащий кислород и состоящий из BiO и низшего окисла ($\text{Bi}_2\text{O}?$) или висмута. После долгого нагревания возгон становится черным, а затем, аналогично Bi_2O_2 , переходит в основной сульфат $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ [230].

Хлористый сульфурил SOCl_2 на холоду не действует на Bi_2O_3 , а при 150—200°С протекает следующая реакция [231]:



Bi_2O_3 в токе SO_2 разлагается ниже температуры красного каления с образованием черного порошка, содержащего, кроме сульфата, также BiO и Bi . При длительном прокаливании до ярко-красного каления получается белый кристаллический порошок состава $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ [230]. При нагревании в токе H_2S до 270—280°С происходит лишь частичное превращение в Bi_2O_3 [232]. При более высокой температуре Шуман [233] получил черный сульфид Bi_4S_3 , по мнению Мозера и Нейссера [232] являющийся смесью Bi и Bi_2O_3 .

Восстановление сульфидов висмута водородом

BiS восстанавливается в токе водорода до металла [234], Bi_2S_3 медленно восстанавливается в токе водорода [235]. Константу равновесия для реакции $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{H}_2$ изучали Пелабон [235], Еллинек и Цаковский [237], Бричке и Капустинский [238], Герасимов [35, 36], Шенк, Пардун [253], Шенк и Форст [252] (табл. 367).

Таблица 367

КОНСТАНТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Bi_2S_3 ВОДОРОДОМ ПО ДАННЫМ РАЗЛИЧНЫХ АВТОРОВ

Температура, °С	$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	Год	Литературный источник	Температура, °С	$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	Год	Литературный источник
400	1,46	1933	[254]	500	2,44	1933	[254]
400	1,36	1939	[252]	500	2,70	1939	[252]
450	2,15	1933	[254]	507	3,50	1933	[253]
450	2,00	1939	[252]				

Примечание. Данные работы [253, 254] искажены термодиффузией.

Пелабон [236] определял состав смеси $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$, находившейся в равновесии с $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ в запаянной трубке и закаленной быстрым охлаждением. Константы равновесия для смесей Bi_2S_3 и Bi , насыщенного Bi_2S_3 , имеют следующие значения (табл. 368). Для смесей $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$, содержащих BiS меньше 89% (по весу) при 610°С и меньше 14% при 440°С, ρ и, следовательно, константа равновесия зависят от относительных количеств $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$, т. е. являются при постоянной температуре функцией концентрации ненасыщенного расплава $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$.

Таблица 368

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ [236]

Температура, °С	$\rho = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 100}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{S}}}$	$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$
610	89,3	8,34
440	63,7	1,37

Данные работ [35, 36] представлены в табл. 369. Константы равновесия реакции Bi_2S_3 (тв) + H_2 определены при 380—590°С квазистатическим методом [35], а в работе [36] изучено равновесие с водородом расплавов $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$. В работах [35, 36] учитывалось содержание Bi в расплаве, выраженное в его мольной доле x для расплава $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (согласно диаграмме $\text{Bi} - \text{S}$ Атена).

Таблица 369

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ [35, 36]

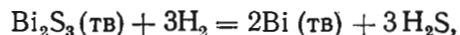
$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K_p \left(K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$	x	$\lg K'_p \left(K'_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot x \right)$
400	0,168	0,982	0,160
450	0,251	0,957	0,232
500	0,404	0,887	0,352
550	0,567	0,780	0,459
600	0,753	0,633	0,554

Бричке и Капустинский [238] определили константу равновесия для гетерогенной конденсированной системы динамическим методом:

$$\begin{array}{cccc} \text{Температура, } ^\circ\text{C} & \dots\dots\dots & 414 & 510 & 609 & 723 \\ K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} & \dots\dots\dots & 0,29 & 1,90 & 6,0 & 7,60 \end{array}$$

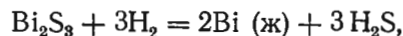
и вычислили давление пара S_2 над Bi_2S_3 .

Кубашевский и Эванс [143], основываясь на данных Шенка и Форста [252], рекомендуют следующее уравнение для изобарного потенциала реакции восстановления Bi_2S_3 водородом:

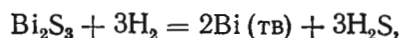


$$\Delta Z_T^0 = 24\,500 + 7,73T \lg T - 114,7T (\pm 3000; 298 - 544^\circ\text{K}).$$

Келли [148], основываясь на данных Бричке и Капустинского [238], Еллинека и Цаковского [237] и Шенка и Пардуна [253] и пользуясь своими величинами теплот плавления, вывел следующие уравнения для изобарного потенциала реакции



$$\Delta Z_T^0 = 37\,600 + 27,89T \lg T - 0,72 \cdot 10^{-3}T^2 - 135,68T;$$



$$\Delta Z_T^0 = 34\,240 + 38,11T \lg T - 3,32 \cdot 10^{-3}T^2 - 156,05T.$$

Для этой реакции $\Delta Z_{298,1}^0 = 15540 \text{ кал/моль}$ и $\Delta H_{298}^0 = 29600 \text{ кал/моль}$.

Восстановление сульфидов висмута углеродом

После нагревания висмутовой руды с углем и хлоридом висмут извлекается выщелачиванием, а при нагревании с углем улетает и улавливается в охлаждаемой камере.

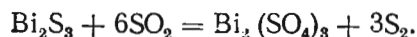
Взаимодействие Bi_2S_3 с другими газами

При воздействии водяного пара на сильно нагретый Bi_2S_3 происходит выделение водорода и частичное восстановление до металлического Bi [239].

Фосген переводит Bi_2S_3 в хлорид [240]:



С сернистым газом Bi_2S_3 взаимодействует по реакции



Выше 400°C сульфат частично разлагается с выделением металла [241].

В токе H_2S выше 300°C Bi_2S_3 диссоциирует [232].

Реакции Bi_2S_3 с CCl_4 и воздухом при 250 и 500°C изучал Брэддок-Роджерс [242].

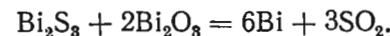
В токе хлора при слабом калении протекает реакция: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{BiSCl} + \text{BiCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2$, при светло-красном калении получается BiCl_3 [243].

Окисление сульфидов висмута

BiS на воздухе устойчив [234], при нагревании на воздухе выделяет SO_2 [103].

Bi_2S_3 , полученный путем сплавления висмута с серой и содержащий $16,7\%$ S , начинает разлагаться в токе O_2 при 400°C , в токе воздуха при 500°C , начало саморазогревания при $420-550^\circ\text{C}$ [244].

При нагревании Bi_2S_3 с Bi_2O_3 выделяется SO_2 и получается металлический висмут [245]:



Обратная реакция возможна: при 480°C висмут присоединяет SO_2 и превращается в смесь сульфида и окисла; вследствие образования на поверхности металла пленки окисла равновесие не достигается. Равновесие прямой реакции изучено Шенком и Шпекманом [246], измерившими равновесные давления SO_2 . При наличии избытка Bi_2S_3 получающийся висмут может растворить весь сульфид и при постепенном отнятии SO_2 давление его падает (табл. 370).

Таблица 370

РАВНОВЕСИЕ $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 = 6\text{Bi} + 3\text{SO}_2$ [246]

Температура, $^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	Температура, $^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	Температура, $^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.
150	0	480	214	510	584,2
160	0	490	220	519	731,4
400	43,2	490	299,0	519	742,8
400	27,4	493	328,7	522	846,9
440	65,5	510	678,0	522	843,0
450	100,9	510	678,0		

Освобождение висмута от серы возможно лишь при обжиге в присутствии большого избытка окисла и при хорошем удалении SO_2 откачкой.

Восстановление хлоридов водородом

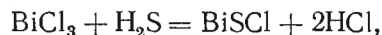
По Мюиру [146], водород восстанавливает BiCl_3 до BiCl , который очень быстро разлагается на Bi и BiCl_3 . BiOCl также восстанавливается при нагревании в токе H_2 до металла; одновременно улетучивается BiCl_3 [235].

Нагревание хлоридов на воздухе

При возгонке BiCl_3 на воздухе после нагревания до 120°C остаток состоит из BiOCl [247].

Реакции хлоридов с другими газами

При нагревании BiCl_3 с SO_2 , S_2 , Cl_2 взаимодействия нет [146]. В токе H_2S при обычной температуре протекает реакция



а при нагревании до светлокрасного каления образуется Bi_2S_3 [243], BiOCl в токе Cl при красном калении переходит в BiCl_3 , испаряющийся без остатка. В токе H_2S при 270°C BiOCl в течение часа превращается почти нацело в Bi_2S_3 [232].

Восстановление сульфатов водородом

При сильном нагревании в токе водорода восстанавливается до металла [248].

Нагревание сульфатов на воздухе

Разложение начинается при $405\text{--}418^\circ\text{C}$ [249] с переходом в желтый $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ [250]. При 570°C начинает выделяться SO_2 с образованием $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3$. Выше 870°C выделяется SO_3 и получается Bi_2O_3 [251].

*Глава VI***ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАДМИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ****§ 34. КАДМИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ($M = 112,40$)****Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение**

Аллотропия кадмия. Ормонт [1] указывает на то, что рентгенографические исследования от температуры жидкого воздуха до комнатной (1929 г.) и при более высоких температурах не позволили обнаружить признаков аллотропии. Оуэн и Робертс [2] на основании хода кривых термического расширения кадмия сделали вывод об отсутствии аллотропии у кадмия. Можно считать, что металлический кадмий существует только в одной кристаллической модификации.

Кристаллическая структура кадмия. Тип структуры АЗ. Пространственная группа D_{6h}^4 (гексагональная, плотная упаковка). Параметры решетки спектроскопически чистого кадмия (слабые следы Cu , Mn , Fe) при 25°C [1] (в kX): $a = 2,9731_1$, $c = 5,6069_4$, $c/a = 1,882$, атомный объем $V = 12,90 \text{ см}^3$.

Для кадмия чистотой 99,94% (0,04% Zn ; 0,01% Pb ; 0,004% Fe) найдено [1] (в kX): при 26°C $a = 2,9730_9$, $c = 5,6059_6$; при 189°C , $a = 2,9837_9$, $c = 5,6498_4$.

Оуэн и Робертс [2] измерили параметры решетки кадмия при $20\text{--}280^\circ\text{C}$, используя сублимированный металл высокой степени чистоты; уравнения зависимости a , c и V от t° (табл. 371) могут быть составлены путем подстановки следующих значений коэффициентов α , β и γ в общее уравнение типа

$$X_{t+20} = X_{20} (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3):$$

	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^9$	$\gamma \cdot 10^{12}$
a_0 . .	21,7	-3 ₈	13 ₄
c_0 . .	55,8	-15 ₀	-4 ₇
V . .	95,1	38 ₄	4 ₉

Таблица 371

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ КАДМИЯ, ПО ОУЭНУ И РОБЕРТСУ [2]

T, °C	a	c	c/a	Толщина образца мм
<i>Сублимат на медном листе</i>				
49	2,9746	5,6153	1,8877	0,05
76	2,9763	5,6225	1,8891	0,05
85	2,9771	5,6251	1,8895	0,12
100	2,9783	5,6304	1,8903 _б	0,05
106	2,9786	5,6307	1,8903 _б	0,05
109	2,9784 _б	5,6315	1,8907 _б	0,03
123	2,9795	5,6360	1,8916	0,12
127	2,9804	5,6381	1,8917	0,05
155	2,9823	5,6449	1,8928	0,05
176	2,9835 _б	5,6490	1,8934	0,03
187	2,9849	5,6531	1,8939	0,05
<i>Сублимат на кадмиевом листе</i>				
208	2,9876	5,6597	1,8944	—
229	2,9887	5,6653	1,8949	—
254	2,9918	5,6695	1,8950	—
263	2,9934 _б	5,6732	1,8952	—
279	2,9958	5,6738	1,8939	—

Рентгенографически найдены следующие средние значения параметров решетки при 18°С [2]: $a = 2,9723_{б}$, $c = 5,6038_{б}$, $c/a = 1,8853_2$.

Эдвардс и др. [3] дают значения параметров чистого кадмия при различных температурах, kX :

T, °C	a	c	c/a
25	2,9734±0,0001	5,6073±0,0001	1,8858±0,0001
68	2,9764	5,6200	1,8882
123	2,9799±0,0000	5,6320±0,0002	1,8913±0,0001
222	2,9876	5,6636	1,8597
296	2,9956±0,0000	5,6737±0,0002	1,8940±0,0001

Плотность кадмия. Плотность обычного металла при 18—20°С колеблется от 8,64 [4] до 8,6434 г/см³ [5]. По влиянию наклепа имеются данные, расходящиеся во втором знаке после запятой, что, по-видимому, зависит от степени наклепа (8,6379—8,6603 г/см³). Наклеп несколько уменьшает плотность: холоднотянутый 8,6379 г/см³, отпущенный при 270°С, 8,6434 г/см³ [6], прессованный под давлением 10000 ат 8,64766 г/см³, непрессованный — 8,6482 г/см³ [7]. Для плавленного, дегазированного в ва-

кууме, кадмия Эджертона и Ли [8] нашли плотность 8,6437—8,6558 г/см³. При очень низкой температуре (—273°С) Герц [9] определил плотность, равную 9,65 г/см³. При температуре плавления найдена плотность 8,366 г/см³ [10].

В табл. 372 приводятся данные зависимости плотности жидкого кадмия от температуры.

Таблица 372

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОГО КАДМИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура		Плотность г/см ³	Литературный источник	Температура		Плотность г/см ³	Литературный источник
°C	°K			°C	°K		
321	594,2	8,017	[11]	490	763,2	7,803	[11]
339	612,2	8,00	[12]	500	773,2	7,79	[13]
349	622,2	7,94	[13]	506	779,2	7,78	[13]
358	631,2	7,97	[11]	545	818,2	7,74	[13]
361	634,2	7,92	[13]	546	819,2	7,733	[11]
366	639,2	7,97	[12]	550	823,2	7,74	[13]
378	651,2	7,96	[12]	595	868,2	7,680	[11]
400	673,2	7,89	[13]	602	875,2	7,668	[11]
406	679,2	7,88	[13]	603	876,2	7,69	[13]
416	689,2	7,900	[11]	700	973,2	7,56	[14]
437	710,2	7,86	[13]	720	993,2	7,54	[14]
454	727,2	7,843	[11]	750	1023,2	7,51	[14]
466	739,2	7,82	[13]				

Хогнесс [12] для зависимости плотности от температуры жидкого кадмия дает следующее уравнение:

$$D = 8,02 - 0,0011(t - 320).$$

Это уравнение составлено на основании следующих данных:

Температура, °C	339	366	378
Плотность, г/см ³	8,00	7,97	7,96

Коэффициент термического расширения твердого кадмия. Оуэн и Робертс [2] нашли коэффициент $\frac{1}{x_{20}}$.

$\frac{dx}{dt}$ при температурах от 20 до 280° С.

Средний коэффициент линейного расширения, определенный по атомному объему, сравнивался с величиной, вычисленной из выражения $(2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})$ [2], причем разница между ними оказалась небольшой. В табл. 373 приводятся эти значения.

Таблица 373

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ
ПО ДАННЫМ ОУЭНА И РОБЕРТСА [2]

T, °C	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6$	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6$	$\frac{V}{3} \cdot 10^6$	$\frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \cdot 10^6$	Среднее значение
				3	
20	21,7	55,8	31,7	33,1	32,4
60	22,1	54,1	32,8	32,8	32,8
100	23,7	52,3	34,1	33,2	33,6
150	27,5	49,2	36,0	34,7	35,3
200	33,3	45,5	38,2	37,4	37,8
240	39,5	42,1	40,2	40,4	40,3
280	46,9	38,4	42,4	44,1	43,2

Температура плавления кадмия с достаточной точностью установлена равной 320,84° С [15].

По работам Мак-Ларена [15] и Бутузова с сотрудниками [16] изменение температуры плавления кадмия с возрастанием давления можно принять равным +0,0062° С на 1 ат, что сравнительно мало отличается от результатов более раннего исследования Джонстона и Адамса [17]: +0,006288° С на 1 ат.

Поверхностное натяжение жидкого кадмия. Клячко [18] по методу отрыва пластинки определил поверхностное натяжение жидкого кадмия, равное 622 ± 25 дин/см при 420° С и вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Им же приведены данные других исследователей: 815 дин/см (Квинке, 1858—1871 гг.), 810 дин/см (Зидентопф, 1894 г.), 622 дин/см (Хогнес, 1921 г.), 634 дин/см (Матуяма, 1927 г.), 600 дин/см (Биркемшоу, 1926—1935 гг.).

Давление насыщенного пара кадмия

Давление насыщенного пара кадмия или температуры его кипения изучали многие авторы (табл. 374).

Таблица 374
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА КАДМИЯ

t, °C	T, °K	P, мм рт. ст.	Литературный источник	t, °C	T, °K	P, мм рт. ст.	Литературный источник
25	298,2	$1,45 \cdot 10^{-11}$	[19]				
	411	$7,49 \cdot 10^{-6}$	[39]	267	539	$1,00 \cdot 10^{-2}$	[40]
138,2	411,4	$1,00 \cdot 10^{-7}$	[23]	270	543,2	$1,30 \cdot 10^{-2}$	[27]
	418	$1,16 \cdot 10^{-5}$	[39]	272	545,2	$1,00 \cdot 10^{-2}$	[28]
	420	$1,00 \cdot 10^{-5}$	[40]	283	556,2	$1,26 \cdot 10^{-2}$	[19]
148,8	422	$1,10 \cdot 10^{-5}$	[23]	300	573,2	$2,60 \cdot 10^{-2}$	[27]
	428	$2,81 \cdot 10^{-5}$	[39]	300,9	574,1	$5,00 \cdot 10^{-2}$	[27]
	436	$2,85 \cdot 10^{-5}$	[39]	302	575,2	$2,60 \cdot 10^{-2}$	[25]
169	442,2	$2,82 \cdot 10^{-5}$	[23]	302,9	576,1	$4,57 \cdot 10^{-2}$	[19]
169	442,2	$4,00 \cdot 10^{-5}$	[19]	302,9	576,1	0,102	[23]
177	450,2	$1,84 \cdot 10^{-4}$	[25]	302,9	576,1	0,107	[22]
	453	$1,24 \cdot 10^{-4}$	[39]	303,7	576,9	0,0833	[29]
	455	$1,45 \cdot 10^{-4}$	[39]		580	0,076	[41]
	456	$1,00 \cdot 10^{-4}$	[40]	317	585	0,076	[42]
183	456,2	$2,00 \cdot 10^{-4}$	[27]		590,2	0,093	[27]
187	460,2	$3,25 \cdot 10^{-4}$	[25]		594	0,100	[40]
197	470,2	$5,60 \cdot 10^{-4}$	[25]	321	594,1	0,110	[44]
	471	$3,47 \cdot 10^{-4}$	[39]	330	594,2	0,098	[19]
198,5	471,7	$6,05 \cdot 10^{-4}$	[25]	333	603,2	0,100	[28]
198,7	471,9	$2,68 \cdot 10^{-4}$	[23]	333	606,2	0,165	[27]
200	473,2	$5,00 \cdot 10^{-4}$	[27]	349,6	622,8	0,28	[22]
203,8	477,0	$8,00 \cdot 10^{-4}$	[25]	350	623,2	0,285	[27]
207	480,2	$9,44 \cdot 10^{-4}$	[25]	367	640,2	0,478	[27]
	481	$9,09 \cdot 10^{-4}$	[39]	383	656,2	0,779	[27]
210	481,2	$5,40 \cdot 10^{-4}$	[19]		657	0,760	[41, 42]
	485	$7,60 \cdot 10^{-4}$	[42]	386	659,2	1,0	[19]
213,3	486,2	$1,30 \cdot 10^{-3}$	[25]		666	1,0	[40]
216	489,2	$1,30 \cdot 10^{-3}$	[27]	394	667,2	1,0	[43]
217	490,2	$1,56 \cdot 10^{-3}$	[25]	397,6	670,8	1,176	[22]
218	491,2	$1,86 \cdot 10^{-3}$	[25]	400	673,2	1,24	[27]
220	493,2	$1,00 \cdot 10^{-3}$	[28]	410	683,2	1,0	[28]
	494	$1,00 \cdot 10^{-3}$	[40]	417	690,2	1,93	[27]
222	495,2	$1,03 \cdot 10^{-3}$	[23]	433	696,2	2,93	[27]
227	500,2	$2,53 \cdot 10^{-3}$	[25]	442,2	715,2	3,705	[22]
233	506,2	$2,90 \cdot 10^{-3}$	[27]	450	723,2	4,38	[27]
234,5	507,7	$3,60 \cdot 10^{-3}$	[25]	455	728,2	5,0	[43]
237	510,2	$4,02 \cdot 10^{-3}$	[25]	467	730,2	6,41	[27]
240,5	513,7	$2,89 \cdot 10^{-3}$	[23]		744	7,6	[42, 41]
247	520,2	$6,27 \cdot 10^{-3}$	[25]				
249,9	523,1	$4,65 \cdot 10^{-3}$	[23]	473	746,2	9,23	[27]
249,9	523,1	$4,82 \cdot 10^{-3}$	[29]	480,9	754,1	9,06	[24]
250	523,2	$6,30 \cdot 10^{-3}$	[27]	483	756,2	9,23	[27]
255	528,2	$8,84 \cdot 10^{-3}$	[25]	484	757,2	10,0	[43]
262,4	530,0	$7,60 \cdot 10^{-3}$	[42]		760	10,0	[40]
262,5	535,6	$9,71 \cdot 10^{-3}$	[29]	495,3	768,5	12,36	[22]
	535,7	$1,33 \cdot 10^{-2}$	[23]				

При этих температурах значения P получены экстраполяцией.

Продолжение табл. 374

<i>t</i> , °C	<i>T</i> , °K	<i>P</i> , мм рт. ст.	Литературный источник	<i>t</i> , °C	<i>T</i> , °K	<i>P</i> , мм рт. ст.	Литературный источник
496,3	769,5	12,54	[24]	658	931,2	200	[43]
500	773,2	14,84	[27]	667	940,2	157	[21]
500	773,2	10,0	[19]	667	940,2	195	[27]
516	789,2	20,0	[43]	672,8	946	239,3	[22]
517	790,2	19,9	[27]	681	954,2	189	[21]
518,7	792,2	20,27	[24]	684	957,2	242	[27]
526	799,2	27,5	[21]	686	959,2	226	[21]
533	806,2	26,35	[27]	700	973,2	300	[27]
537,5	810,7	29,08	[24]	702	975,2	262	[21]
549	822,2	22	[21]	704	977,2	274	[21]
549	822,2	52,2	[21]	706	979,2	292	[21]
550	823,2	34,7	[27]	706,7	979,9	371,3	[22]
550	823,2	16	[20]	707	980,2	292	[20]
551,8	825	37,54	[24]		981	380	[41]
552	825,2	25	[21]	711	884,2	400	[43]
553	826,2	40	[43]	717	990,2	369	[27]
554,2	827,6	39,23	[24]	721	994,2	415	[20]
560	833,2	32	[20]	722	995,2	342	[21]
562	835,2	77,6	[21]	724	997,2	355	[21]
564	837,6	47,29	[24]	729	1002,2	500	[19]
565	838,2	26	[21]	729	1002,2	381	[21]
567	840,2	45,35	[27]	731,3	1004,5	503,1	[22]
570,8	844	51,81	[22]	734	1007,2	451	[27]
573,2	846,4	54,2	[24]	745	1018,2	489	[21]
574	847,2	32	[21]	746	1019,2	760	[36]
578	851,2	60	[43]	750	1023,2	517	[21]
580,1	853,3	61,24	[24]	750	1023,2	548	[27]
584	857,2	58,82	[27]	752	1025,2	510	[21]
585	858,2	47	[20]	758	1031,2	576	[20]
590	863,2	50	[28]	760	1033,2	563	[21]
	867	76	[41]	760	1033,2	624	[21]
594,5	867,7	78,04	[24]	764±2	1037,2±2	760	[30]
600	873,2	75,75	[27]	765	1038,2	760	[41, 42]
606	879,2	63	[21]				[43, 45]
609	882,2	100	[19]		1039	760	[40]
611	884,2	100	[43]	765,9	1039,1	760	[31]
	886	100	[40]	766	1039,2	644	[21]
617	890,2	96,73	[27]	766	1039,2	656	[21]
620	893,2	75	[21]	766	1039,2	760	[19]
622	895,2	84	[21]		1040,0	760	[44]
628	901,2	71	[27]	767	1040,2	663	[21]
630	903,2	100	[28]	767	1040,2	754,4	[22]
634	907,2	123	[27]	767,2	1040,4	758,6	[22]
639	912,2	105	[27]	767,3	1040,5	760	[22]
650	923,2	155	[27]	770	1043,2	756	[21]
653,8	927	182,4	[22]	770	1043,2	760	[32]
	927,5	190	[41]	770	1043,2	636	[21]

Продолжение табл. 374

<i>t</i> , °C	<i>T</i> , °K	<i>P</i> , мм рт. ст.	Литературный источник	<i>t</i> , °C	<i>T</i> , °K	<i>P</i> , мм рт. ст.	Литературный источник
763—770	1066,2—	760	[25]	792,6	1065,8	1000	[22]
	1045,2			1066	1066	1000	[40]
772	1045,2	656	[21]	811,6	1084,8	1216	[22]
772	1045,2	756	[21]	833	1106,2	1506	[22]
774	1047,2	756	[21]	851	1124,2	1596	[27]
770—780	1043,2—	760	[34]	934	1207,2	3230	[27]
	1053,2			1018	1291,2	6080	[27]
778	1051,2	760	[37]	1101	1374,2	10588	[27]
778	1051,2	760	[33]	1185	1458,2	16950	[27]
780	1053,2	760	[28]		1460	10000 экстр.	[40]
780	1053,2	760	[27]	1268	1541,2	25840	[27]
781	1054,2	755	[21]	1352	1625,2	38000	[27]
782	1055,2	751	[20]	1435	1708,2	54720	[27]
782	1055,2	760	[21]	1519	1792,2	77520	[27]
786	1059,2	760	[38]	1602	1875,2	104500	[27]
786	1059,2	755	[21]	1652	1925,2	123120	[27]
788	1061,2	755	[21]				

Зависимость давления насыщенного пара кадмия от температуры. Уравнение Баруса [46] для температур от 444 до 790°С:

$$\lg P(\text{атм}) = 20,63 - \frac{7443}{T} - 3,868 \lg T.$$

Уравнения Эджертона [47]:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 10,5979 - \frac{6060}{T} - 0,5 \lg T \quad \left. \vphantom{\lg P(\text{мм рт. ст.})} \right\} \text{от } 200 \text{ до } 300^\circ \text{С.}$$

$$\lg P(\text{атм}) = \frac{-5891}{T} + 6,053$$

Уравнение Хильдебранда [48]:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 7,85 - \frac{3140a}{T} \quad (\text{где } a = 1,74 - 1,77).$$

Уравнение Ричардса [49]:
для твердого кадмия

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,28 - \frac{6470}{T};$$

для жидкого кадмия

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,74 - \frac{6151}{T}.$$

Уравнение Брауне [22]:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,282 - \frac{5763}{T} - 1,28 \lg T \text{ (от } 350 \text{ до } 833^\circ \text{C)}.$$

Уравнение Ван Лимпта [50]:
для твердого кадмия

$$\lg P \text{ (ат)} = 6,21 - \frac{6313}{T};$$

для жидкого кадмия

$$\lg P \text{ (ат)} = 5,65 - \frac{5977}{T}.$$

Уравнение Фоглера и Родебуша [24] (составлено по экспериментальным данным ряда авторов):

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{5910}{T} - 1,234 \lg T - 1,56 \cdot 10^{-4} T + 12,467.$$

Уравнение Миллара [19]:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = A \lg T + B (\lg T)^2 + Z/T + C,$$

где A , B и C — простые функции для твердых и жидких металлов, а Z — константа из опыта.

	A	B	C	Z
Жидкий Cd	. . . 1,472	-0,362	7,701	-5950
Твердый Cd	. . . 3,150	-0,748	5,761	-5790

Уравнение Бертело [51] для зависимости температуры кипения от давления (найденно при давлении около 1 ат):

$$t_{\text{кип}} = 778 + \frac{P - 760}{9} \pm 2.$$

Уравнение Майера [52]:
для жидкого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,2870 - \frac{5819,4}{T} - 1,2572 \lg T;$$

для твердого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,717 - \frac{5907,8}{T} - 2,840 \cdot 10^{-4} T.$$

По Хейкоку и Лампλου [53], при изменении давления на 1 мм температура кипения изменяется на $0,12^\circ$.

Уравнения Дитчборна и Джильмора [40]:
для жидкого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{5982}{T} - 1,8 \lg T - 14,063,$$

(5%; 594—1100° K);

для твердого Cd

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{6073}{T} - 0,9 \lg T - 11,720,$$

(10%; 400—594° K).

Последние уравнения можно рекомендовать для металлургических расчетов.

Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Теплоемкость кадмия. В табл. 375 и 376 приводятся результаты многочисленных исследований теплоемкости твердого кадмия, охватывающих интервал температуры $1,5$ — 594° K.

На стр. 352 приведены также данные для температур ниже $1,5^\circ$ K.

Таблица 375

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМОСТЬ ТВЕРДОГО КАДМИЯ

Т, °К	Теплоемкость		Автор	Литератур- ный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × × град		
1,5		0,000562		
2,0		0,000855		
3,0		0,00242		
4,0		0,00651	Смит, Уолкот	[54]
5,0		0,0170		
6,0		0,0389		
8,0		0,114		
10,0		0,240		
10,0		0,220		
12,0		0,410		
12,0		0,392		
14,0		0,600		
14,0		0,592		
16,0		0,809	Брицке, Капустинский	[55]
16,0		0,804		
18,0		1,038		
18,0		1,020		
20,0		1,300		
20,0		1,240		
25		1,803		
25		1,710		
30		2,306		
35		2,760		
40		3,158	Крейдж и др.	[56]
45		3,503		
50		3,803		
50		3,900		
50	0,0308	3,46		
60		4,283		
69,66	0,0415	4,67		
70	0,0416	4,68		
70		4,647		
72,4	0,0422	4,74		
73,1	0,0417	4,69	Родебуш	[58]
74,94	0,0427	4,81		
77,56	0,0434	4,88		
80		4,92		
80,09	0,0441	4,96		
82,59	0,0443	4,98		
85,06	0,0448	5,04		
87,2	0,0473	5,31		
87,70	0,0454	5,11		
89,91	0,0458	5,15		
90		5,138	Крейдж и др.	[56]
92,83	0,0463	5,21		
94,70	0,0465	5,23		
97,08	0,0467	5,26		
99,37	0,0472	5,31		

Продолжение табл. 375

Т, °К	Теплоемкость		Автор	Литератур- ный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × × град		
100		5,284	Крейдж и др.	[56]
100	0,04777	5,37		
100		5,32	Брицке, Капустинский	[55]
100,1	0,04732	5,32		
108,4	0,04907	5,52	Гриффитс	[57]
110		5,413		
120		5,518	Крейдж и др.	[56]
130		5,608		
140		5,684		
140	0,0515	5,79		
150		5,746		
150		5,73		
160		5,799		
170		5,844		
180		5,884		
181,8	0,05284	5,94		
190		5,922		
193,2	0,0535	6,01	Крейдж и др.	[56]
194,2	0,0520	5,84		
200		5,956	Бен	[59]
200		5,93		
200	0,05328	5,99	Крейдж и др.	[56]
210		5,988		
220	0,05373	6,04		
220		6,018		
230		6,047		
240		6,073		
250		6,096		
260		6,119		
260	0,0546	6,14		
270		6,144		
273,1	0,0546	6,14	Гриффитс	[57]
273,1	0,0546	6,14		
273,1	0,0553	6,22	Крейдж и др.	[56]
273,1	0,05475	6,15		
273,1	0,0555	6,24	Гриффитс	[57]
273,1	0,05562	6,25		
273,1	0,05585	6,29	Вюст	[63]
280		6,171		
288,1	0,055	6,18	Лоренц	[64]
288,1	0,0475	5,34		
290		6,201	Крейдж и др.	[56]
290,2	0,054834	6,16		
290,9	0,054834	6,16	Бартон, Маршалл	[65]
291,2	0,05479	6,16		
291,2	0,055	6,18	Вебер	[66]
293,2	0,056	6,29		
294,2	0,0551	6,19	Крейдж и др.	[56]
			Гаэде	[67]
			Егер, Диссельхорст	[68]
			Магнус	[69]
			Бен	[59]
			Кальбаум	[70]
			Наккари	[62]

Продолжение табл. 375

Т, °К	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × град		
298,2	0,0556	6,25	Родебуш	[58]
298,16		6,224	Крейдж и др.	[56]
298,16		6,19	Брицке, Капустинский	[55]
298,16		6,212	Саба и др.	[71]
300		6,229	Крейдж и др.	[56]
300		6,218	Саба и др.	[71]
300,1	0,05551	6,24	} Гриффитс	[57]
301,5	0,05554	6,24		
305,4	0,055349	6,22	Гаэде	[67]
310		6,255	Крейдж и др.	[56]
310		6,239	} Саба и др.	[71]
320		6,259		
320		6,280		
320,3	0,055663	6,26	Гаэде	[67]
320,3	0,05595	6,29	Гриффитс	[60]
323,2	0,05643	6,34	Лоренц	[64]
327,6	0,05616	6,31	Гриффитс	[60]
330		6,283	Саба и др.	[71]
331,7	0,0549	6,17	Войгт	[72]
335,0	0,055936	6,29	Гаэде	[67]
340	0,05631	6,33	Гриффитс	[60]
340		6,307	Саба и др.	[71]
348,2	0,05607	6,29	Лоренц	[64]
348,2	0,0551	6,19	Умино	[73]
350		6,334	Саба и др.	[71]
350,1	0,056291	6,33	Гаэде	[67]
360		6,361	Саба и др.	[72]
365,2	0,05648	6,35	Магнус	[69]
365,4	0,056548	6,34	Гаэде	[67]
370		6,390	Саба и др.	[71]
370,8	0,05714	6,42	Гриффитс	[60]
373,1	0,05632	6,33	Лоренц	[64]
373,1	0,0568	6,39	Вюст	[63]
373,1	0,0560	6,29	Дойсс	[61]
373,2	0,0558	6,27	Умино	[73]
373,1	0,0570	6,41	Наккари	[62]
380		6,416	} Саба и др.	[71]
390		6,443		
400		6,470		
410		6,499		
420		6,527		
423,2	0,0575	6,46	Умино	[73]
423,2	0,0574	6,45	Вюст	[63]
430		6,556	} Саба и др.	[72]
440		6,586		
450		6,616		
460		6,652		
470		6,692		

Продолжение табл. 375

Т, °К	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × град		
473,2	0,058	6,52	Вюст	[63]
473,2	0,0591	6,64	Умино	[73]
473,2	0,0588	6,61	Наккари	[62]
473,2	0,0617	6,94	Дойсс	[61]
480		6,728	} Саба и др.	[71]
490		6,769		
500		6,814		
510		6,869		
520		6,927		
523,2	0,0606	6,81	Умино	[73]
523,2	0,0586	6,59	Вюст	[63]
530		6,988	} Саба и др.	[71]
540		7,054		
543,16		7,076		
573,2	0,0593	6,67	Вюст	[63]
573,2	0,0620	6,97	Умино	[73]
573,2	0,0862	9,46	Дойсс	[61]
573,2	0,0617	6,94	Наккари	[62]
573,2	0,0595	6,69	} Вюст	[63]
574,2	0,0595	6,69		
594,2	0,0736	8,27		

Таблица 376

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО КАДМИЯ

t, °С	Т, °К	Пределы температур °С		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
		от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × град		
-261,6	11,6	-264,2	-259,1	0,00198	0,233	Ланге, Симон	[74]
-224	49,2	-253	-196	0,0308	3,46	Дьюар	[75]
-135	138,2	-189,4	-81	0,0503	5,66	Эвальд	[76]
-132,5	140,7	-183,5	-75	0,0498	5,60	Эвальд	[76]
-132	141,2	-186	-79	0,0498	5,60	Страйтц	[77]

Продолжение табл. 376

t, °C	T, °K	Пределы температур °C		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
		от	до	удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × град		
-129	144,2	-180	-75	0,0503	5,64	Маршалл	[78]
-84	189,2	-188	+20	0,0515	5,79	Ричардс, Джексон	[79]
-39	234,2	0	-77	0,0530	5,96	Эвальд	[77]
-30,5	242,7	-79	+18	0,0537	6,04	Бен	[59]
10	283,2	0	20	0,05669	6,37	Реньо	[80]
27,5	300,7	0	55	0,0542	6,09	Эвальд	[76]
35	308,2	18	52	0,0542	6,07	Копп	[81]
35	308,2	20	50	0,0552	5,20	Умино	[73]
50	323,2	0	100	0,0548	6,16	Бунзен	[82]
58	331,2	18	79	0,0533	6,0	Страйтц	[77]
58,5	331,7	18	99	0,0549	6,17	Войгт	[72]
59	332,2	18	100	0,056	6,29	Бен	[59]
60	333,2	20	100	0,0559	6,28	Умино	[73]
85	358,2	20	150	0,0562	6,32		
110	383,2	20	200	0,0567	6,37		
135	408,2	20	250	0,0573	6,44		
160	433,2	20	300	0,0580	6,52	Умино	[73]
185	458,2	20	350	0,0957*	10,76		
210	483,2	20	400	0,0918*	10,32		
260	533,2	20	500	0,0862*	9,62		
310	583,2	20	600	0,08123*	9,25	Брауне	[83]
360	633,2	20	700	0,0796*	8,95		
545,5	818,7	321	770	0,0667	7,50		

Теплоемкость жидкого кадмия. По данным Умино [75], теплоемкость жидкого кадмия остается в пределах 350—650°С постоянной и равной 6,94 кал/моль·град. Данные Вюста, Мейтена и Дюрера [84] показывают заметный рост теплоемкости. Келли [85] принимает теплоемкость постоянной и равной 7,13 кал/моль·град (5%; 594—973°К). Эту же величину рекомендуют Брицке с сотрудниками [55] и Кубашевский и Эванс [45]. Согласно более поздним данным Келли [86], теплоемкость равна 7,10 кал/моль·град. Данные Брауне [83] и Майера [87] (7,50 кал/моль·град) по сравнению с последней цифрой несколько завышены. Теплоемкость жидкого кадмия по данным различных авторов приведена в табл. 377.

Таблица 377

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО КАДМИЯ

t, °C	T, °K	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
		удельная кал/г·град	атомная кал/г·атом × град		
321	574,2	0,0736	8,27	Вюст и др.	[84]
325	578,2	0,0737	8,28		
350	623,2	0,0617	6,94		
400	673,2	0,0746	8,39	Вюст и др.	[84]
400	673,2	0,0617	6,94		
500	773,2	0,0759	8,53	Вюст и др.	[84]
500	773,2	0,0617	6,94		
600	873,2	0,0772	8,68	Вюст и др.	[84]
600	873,2	0,0617	6,94		
650	923,2	0,0617	6,94	Умино	[73]
700	973,2	0,0784	8,81		
800	1073,2	0,0799	8,98		
900	1173,2	0,081	9,13	Вюст и др.	[84]
1000	1273,2	0,0823	9,25		

Зависимость теплоемкости кадмия от температуры. Уравнение Наккари [88] для удельных теплоемкостей кадмия в интервале 0—300°С:

$$c = 0,05461(1 + 433,4 \cdot 10^{-6}t),$$

$$c = 0,055107 + 23,78 \cdot 10^{-6}(t - 21).$$

Уравнение Гриффитса [89] для удельных теплоемкостей кадмия в интервале 0—123,4°С:

$$c = 0,05475(1 + 5,20 \cdot 10^{-4}t + 7,25 \cdot 10^{-7}t^2).$$

Уравнения Вюста с сотр. [84] для удельных теплоемкостей кадмия:

$$c = 0,05550 + 12,56 \cdot 10^{-6}t, (0 - 321^\circ \text{C});$$

$$c = 0,06952 + 12,74 \cdot 10^{-8}t, (321 - 1000^\circ \text{C}).$$

Уравнение Герасимова и Крестовникова [90] для атомной теплоемкости кадмия:

$$C_p = 6,97 - 3,22 \cdot 10^{-2}t + 2,5 \cdot 10^{-5}T.$$

Уравнение Майера [87] для твердого кадмия:

$$C_p = 5,46 + 0,0026T.$$

Уравнение Келли [86] для твердого кадмия:

$$C_p = 5,31 + 2,94 \cdot 10^{-3}T, (1\%; 298 - 594^\circ \text{K}).$$

Брикке, Капустинский и др. [55] и Кубашевский и Эванс [45] приводят более раннее уравнение Келли [85]:

$$C_p = 5,46 + 2,466 \cdot 10^{-3}T, (1\%; 273 - 594^\circ \text{K}).$$

Для 500°K разница в теплоемкостях по двум последним уравнениям составляет $\sim 1,6\%$, поэтому для расчетов можно пользоваться любым из них.

Низкотемпературная теплоемкость кадмия. Уравнение Самойлова [91] для температур, близких к абсолютному нулю:

$$C = 1,70 \cdot 10^{-4}T + 464,5 \left(\frac{T}{300} \right)^3, (0,3 - 0,9^\circ \text{K}).$$

Уравнение Сринивасана [93] для температуры жидкого гелия и до $1,2^\circ \text{K}$:

$$C_p = [(1,518 \pm 0,138)T + (0,689 \pm 0,040)T^2] 10^{-4}.$$

Вычисленная им температура Дебая равна 189°K . Данные Келли [92, 129]:

$T, ^\circ \text{K}$	10	25	50	100	150	200	298,1
C_p	0,22	1,71	3,90	5,32	5,73	5,93	6,19

Теплота плавления кадмия. Величины теплоты плавления кадмия приведены в табл. 378.

Таблица 378

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ КАДМИЯ, кал/моль

$L_{пл}$	Автор	Год	Литературный источник	$L_{пл}$	Автор	Год	Литературный источник
1540	Пирсон	1849	[94]	1460	Розер	1929	[98]
1472}	Ричардс	1897	[95]	1460	Келли	1936	[99]
1506}				1500	Быховский, Россини	1936	[100]
1540	Джонстон Адамс	1911	[96]	1460	Брикке с сотр.	1949	[55]
1220	Вюст с сотр.	1918	[84]	1460	Куилл	1950	[101]
1540	Рооз	1916	[97]	1460	Куилл	1950	[102]
1484	Ланге, Симон	1880	[74]	$1530 \pm 0,04$	Кубашевский	1950	[102]
1155	Майер	1926	[87]	$1530 \pm 0,07$	Кубашевский, Эванс	1954	[45]
1460	Келли	1934	[85]	1460	Россини с сотр.	1952	[44]

Рекомендуемые величины: Розер [98], Келли [99], Брикке с сотр. [55], Куилл [101], Россини с сотр. [44] принимают 1460 кал/моль , Быховский и Россини [100] 1500 , Кубашевский [102] и Кубашевский и Эванс [45] 1530 , Ольсен с сотр. [103] $1490 \pm 20 \text{ кал/моль}$.

Таким образом, рекомендованные современной литературой величины, лежат в пределах $1460 - 1530 \text{ кал/моль}$.

Считаем возможным рекомендовать для расчетов среднюю из этих величин, равную 1495 кал/моль .

Теплота испарения кадмия. Величины теплоты испарения кадмия приведены в табл. 379.

Таблица 379

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ КАДМИЯ

$t, ^\circ \text{C}$	$L_{исп}$		Автор	Год	Литературный источник
	кал/г	кал/моль			
По калориметрическим данным					
—	216	24280	Ричардс	1908	[27]
—	181,0	20400	Венельт, Муселеану	1912	[131]
425	201 ± 5	22500	Тэтэ	1914	[104]
$t_{кип}^\circ$	243	27360	Ван Лимпт	1920	[105]
778	240	27000	Эджертон	1920	[106]

Продолжение табл. 379

t, °C	L _{исп}		Автор	Год	Литературный источник
	кал/г	кал/моль			
Вычисленная из давления насыщенного пара					
—	263	29600	Сатерленд	1898	[107]
—	276	31100			
—	249	28000			
—	209,6	23560	Траубе	1908	[108]
—	228	25660	Форкранд	1913	[109]
—	222	25000	Джонсон	1917	[110]
—	222	25000	Хильдебранд	1918	[111]
—	251	28200	Ричардс	1919	[49]
0	246	27700	Эджертон	1920	[106]
0	238	26770 ± 0,75			
321	234	26292			
—	243	27360	Лимпт	1920	[105]
—	208	23400	Мортимер	1922	[112]
321	225	25350	Фоглер, Роденбуш	1923	[113]
—	223	25130	Ланге, Симон	1928	[74]
0	240	27090			

В более поздних сводках приводятся следующие величины.

а) для 298° К: Келли [85] 25466 кал/моль, Кубашевский и Эванс [45] 25500 ± 500 кал/моль;

б) для 1038° К: Келли [85] и Россини и др. [44] 23868 кал/моль, Брюер [42] и Бричке и др. [55] 23870 кал/моль, Кубашевский и Эванс [45] 23900 ± 300 кал/моль, Эйкен [114] 24000 кал/моль.

Для расчетов можно рекомендовать $L_{исп}^{298°} = 25500$ кал/моль, $L_{исп}^{1038°} = 23870$ кал/моль.

Брауне [22] нашел для зависимости теплоты испарения кадмия от температуры следующее уравнение: $L_{исп} = 26343 - 2,54 t$; при 0° С $L_{исп} = 26343$ кал/моль, а при температуре плавления $L_{исп} = 24834$ кал/моль.

Ван Лимпт [105], используя данные Нернста (при $t_{кип}$) и Бингхэма (при 25° С), по правилу Трутона получил несколько уравнений:

$$\frac{L_{исп}}{T} = 9,5 \lg T - 0,007T - 21,3723 \text{ (по Нернсту),}$$

$$\frac{L_{исп}}{T} = 8,5 \lg T = 25,7619 \text{ (по Нернсту),}$$

$$\frac{L_{исп}}{T} = 17 \pm 0,0011T = 17,0332 \text{ (по Бингхэму),}$$

$$\frac{L_{исп}}{T} = 25,82.$$

Келли [85] для процесса $Cd(ж) \rightarrow Cd(г)$ дает уравнение $L_{исп} = 26110 - 2,16 T$, откуда при 298,16° К $L_{исп} = 25466$ кал/моль.

Теплота возгонки кадмия. В табл. 380 приведены величины теплоты возгонки кадмия по данным различных авторов.

Таблица 380

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ, кал/г-атом

t, °C	L _{возг}	Автор	Литературный источник
$t_{пл}$	26300 ± 400	Кубашевский и Эванс	[45]
25	26750 ± 500		
$t_{пл}$	26280	Россини с сотр.	[44]
25	26970		
25	25300	Куилл	[42]
25	26754	Келли	[85]
-273,16	26550 ± 130	Несмеянов, Ильичева	[39]
25	26900 ± 100	Олдред, Филби, Пратт	[115]

Для расчетов данный справочник рекомендует:

$$L_{возг}^{298°} = 26540 \text{ кал/г-атом, } L_{возг}^{t_{пл}} = 26300 \text{ кал/г-атом.}$$

Келли [85] для процесса $Cd(тв) \rightarrow Cd(г)$ рекомендует уравнение

$$L = 27010 - 0,49T - 1,233 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Энтальпия и энтропия кадмия, изобарные потенциалы, функции Φ' и Φ''

Энтальпия кадмия. Приводимые в табл. 381 значения энтальпии твердого кадмия основаны на теплоемкостях Гриффитса [57] и Роденбуша [116] (от 0° К до 288,1° К) и Вюста с сотрудниками [84] (от 373,2° К до точки плавления 594° К).

Таблица 381

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ ПО ДАННЫМ [57, 84, 116], кал/г-атом

t, °C	T, °K	$H_T - H_0^0$	t, °C	T, °K	$H_T - H_{373,2}^0$
-273,2	0	0	100	373,2	648
-223,2	50	68,2	150	423,2	938
-173,2	100	308	200	473,2	1260
-123,2	150	588	250	523,2	1623
-73,2	200	884	300	573,2	1948
-23,2	250	1184	320	593,2	2050
0	273,2	1328			
25	298,2	1484			

Келли [86] обработал данные многочисленных авторов и получил следующее уравнение:

$$H_T - H_{298} = 5,31T + 1,47 \cdot 10^{-3}T^2 - 1714, (1\%; 298 - 594^\circ \text{K}).$$

Данные, вычисленные по этому уравнению, представлены в табл. 382.

Таблица 382

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ, кал/г-атом $H_{273}^0 - H_0^0 = 1660$ кал/г-атом;

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 1714 \text{ кал/г-атом}$$

Температура		$H_T - H_0^0$	$H_T - H_{298}^0$	Температура		$H_T - H_0^0$	$H_T - H_{298}^0$
°C	°K			°C	°K		
25	298,16	1714	0	187	460	2754	1040
27	300	1725	11	207	480	2880	1174
47	320	1850	136	227	500	3023	1309
67	340	1995	281	247	520	3159	1445
87	360	2102	388	267	540	3296	1582
107	380	2230	516	287	560	3435	1721
127	400	2359	645	307	580	3574	1860
147	420	2490	776	321	594	3673	1959
167	440	2620	906				

Принимая для энтальпии жидкого кадмия уравнение Келли [86], который принял теплоту плавления 1448 кал/г-атом

$$H_T = H_{298} = 7,10T - 810, (3\%; 594 - 1100^\circ \text{K}),$$

вычисляем энтальпию жидкого кадмия (табл. 383).

Таблица 383

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО КАДМИЯ, кал/моль

t, °C	T, °K	$H_T - H_0^0$	$H_T - H_{298}^0$	t, °C	T, °K	$H_T - H_0^0$	$H_T - H_{298}^0$
321	594	5121	3407	627	900	7294	5580
327	600	5164	3450	727	1000	8004	6290
427	700	5874	4160	827	1100	8714	7000
527	800	6484	4770				

Стэлл и Синке [132] приводят энтальпию кадмия в интервале температур 298—3000°K (табл. 384).

Те же авторы [132] приводят также данные по энтальпии кадмия, находящегося в состоянии идеального одноатомного газа.

Таблица 384

ЭНТАЛЬПИЯ КАДМИЯ, ПО СТЭЛЛУ И СИНКЕ [132]

T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль
298	0	1200	31230	2200	36200
300	12	1300	31730	2300	36690
400	645	1400	32220	2400	37190
500	1310	1500	32720	2500	37690
600	3450	1600	33220	2600	38190
700	4160	1700	33710	2700	38680
800	4870	1800	34210	2800	39180
900	5580	1900	34710	2900	39680
1000	6290	2000	35200	3000	40170
1100	30730	2100	35700		

Эти величины получены из спектроскопических данных, собранных у Ландольта-Бернштейна [151]. Они помещены в табл. 385.

Таблица 385

ЭНТАЛЬПИЯ КАДМИЯ, ПРЕДСТАВЛЕННОГО КАК ИДЕАЛЬНЫЙ ОДНОАТОМНЫЙ ГАЗ [132]

T, °C	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль
298	0	1200	4480	2200	9448
300	9	1300	4977	2300	9945
400	506	1400	5474	2400	10442
500	1003	1500	5971	2500	10939
600	1500	1600	6468	2600	11436
700	1996	1700	6964	2700	11932
800	2493	1800	7461	2800	12429
900	2990	1900	7958	2900	12926
1000	3487	2000	8455	3000	13423
1100	3984	2100	8952		

Энтропия кадмия. Приводимые в табл. 386 значения энтропий кадмия основаны на теплоемкостях Гриффитса [57] и Родуша [116], Толмана [117] и Льюиса с сотр. [118].

Брицке с сотр. [55] приводят следующие значения энтропий кадмия:

$$S_{10^\circ \text{K}} = 0,07, S_{298^\circ \text{K}}^0 - S_{10^\circ \text{K}} = 12,27, \text{ откуда}$$

$$S_{298}^0 = 12,3 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Таблица 386
ЭНТРОПИЯ КАДМИЯ, кал/моль·град

Т, °С	Т, °К	S_T^0	Литературный источник
-273,2	0	0	[121, 59]
-223,2	50	2,44	
-173,2	100	5,42	
-123,2	150	7,68	
-73,2	200	9,37	
-23,2	250	10,53	[122]
0	273,1	11,16	
25	298,1	11,70	[123]
25	298,1	9,51	
25	298,1	9,51	
25	298,1	11,80	

Крейг с сотр. [56] по экспериментальным исследованиям теплоемкости кадмия в интервале 12—320° К нашли S_{298}^0 — $S_{12} = 12,24$. По экстраполяции $S_{12} - S_0^0 = 0,13$, откуда $S_{298}^0 = 12,37 \pm 0,01$ кал/моль·град.

Россини и др. [44] рекомендуют $S_{298}^0 = 12,3$ кал/моль·град.

Энтропия плавления кадмия. Принимая величину теплоты плавления кадмия равной 1495 кал/моль·град,

получаем для энтропии плавления $\Delta S_{пл} = \frac{1495}{594} = 2,517$ кал/моль·град.

Энтропия испарения кадмия. Принимая для теплоты испарения при 765° С величину 23870 кал/г-атом, получаем $\Delta S_{исп} = 22,996$ кал/г-атом·град.

Для вывода уравнения зависимости энтропии твердого кадмия от температуры воспользуемся уравнением Келли для теплоемкости твердого кадмия и примем $S_{298}^0 = 12,37$ э. е. Из этих данных получаем для Cd(тв)

$$S_T^0 = -18,76 + 12,23 \lg T + 2,94 \cdot 10^{-3} T.$$

Вычисленные согласно этому уравнению энтропии приведены в табл. 387.

Таблица 387
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО КАДМИЯ, кал/г-атом·град

t, °С	Т, °К	S_T^0	t, °С	Т, °К	S_T^0	t, °С	Т, °К	S_T^0
25	298,16	12,38	127	400	14,24	247	520	15,99
27	300	12,42	147	420	14,56	267	540	16,25
47	320	12,82	167	440	14,86	287	560	16,50
67	340	13,20	187	460	15,16	307	580	16,74
87	360	13,56	207	480	15,44	321	594	16,91
107	380	13,91	227	500	15,72			

В табл. 388 приведены величины энтропии кадмия, рекомендованные Стэллом и Синке [132]

Таблица 388
ЭНТРОПИЯ КАДМИЯ, ПО [132], э. е.

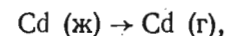
Т, °К	S_T^0	Т, °К	S_T^0	Т, °К	S_T^0
298	12,37	1200	46,98	2200	50,00
300	12,41	1300	47,38	2300	50,22
400	14,23	1400	47,75	2400	50,43
500	15,71	1500	48,09	2500	50,63
600	19,41	1600	48,41	2600	50,83
700	20,50	1700	48,72	2700	51,01
800	21,45	1800	49,00	2800	51,18
900	22,29	1900	49,27	2900	51,37
1000	23,04	2000	49,52	3000	51,54
1100	46,55	2100	49,76		

Таблица 389
ЭНТРОПИЯ КАДМИЯ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА э. е.

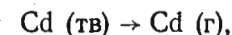
Т, °К	S_T^0	Т, °К	S_T^0	Т, °К	S_T^0
298	40,07	1200	46,98	2200	50,00
300	40,10	1300	47,38	2300	50,22
400	41,53	1400	47,75	2400	50,43
500	42,64	1500	48,09	2500	50,63
600	43,54	1600	48,41	2600	50,83
700	44,31	1700	48,72	2700	51,01
800	44,97	1800	49,00	2800	51,19
900	45,56	1900	49,27	2900	51,37
1000	46,08	2000	49,52	3000	51,54
1100	46,55	2100	49,76		

Энтропия кадмия, находящегося в состоянии идеального одноатомного газа, по данным тех же авторов [132], приведена в табл. 389.

Изобарные потенциалы агрегатных превращений. Ниже приводим уравнения Келли [85] для температурной зависимости изобарных потенциалов следующих процессов:



$$\Delta Z_T^0 = 26110 + 4,97T \lg T - 40,15T;$$



$$\Delta Z_T^0 = 27010 + 1,13T \lg T + 1,233 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,75T.$$

Функции Φ' и Φ'' для твердого кадмия¹. В табл. 390 приведены значения функций Φ' и Φ'' , вычисленные по теплоемкостям и энтропиям твердого кадмия в интервале 298,16° К — $T_{пл}$.

Стэлл и Синке [132] приводят данные для Φ'' (табл. 391). Они достаточно хорошо совпадают с величинами табл. 390 (см. Φ'' для 300, 400 и 500° К).

В табл. 392 приведена функция Φ'' тех же авторов для кадмия в состоянии идеального одноатомного газа.

$$^1 \Phi' = - \frac{Z^0 - H_0^0}{T}, \quad \Phi'' = - \frac{Z^0 - H_{298}^0}{T} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Таблица 390
ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ КАДМИЯ, кал/моль · град

Температура		Φ'	Φ''	Температура		Φ'	Φ''
°С	°К			°С	°К		
25	298,16	6,63	12,38	167	440	8,90	12,80
27	300	6,67	12,38	187	460	9,17	12,90
47	320	7,04	12,39	207	480	9,44	12,99
67	340	7,33	12,41	227	500	9,66	13,10
87	360	7,72	12,44	247	520	9,91	13,21
107	380	8,04	12,55	267	540	10,15	13,32
127	400	8,34	12,63	287	560	10,37	13,42
147	420	8,63	12,71	307	580	10,58	13,53
				321	594	10,73	13,61

Таблица 391

ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ КАДМИЯ, ПО
СТЭЛЛУ И СИНКЕ [132], кал/моль · град

T, °К	Φ''	T, °К	Φ''	T, °К	Φ''
298	12,37	1200	20,96	2200	33,55
300	12,37	1300	22,98	2300	34,27
400	12,62	1400	24,74	2400	34,94
500	13,09	1500	26,28	2500	35,56
600	13,66	1600	27,65	2600	36,15
700	14,56	1700	28,90	2700	36,69
800	15,37	1800	30,00	2800	37,20
900	16,09	1900	31,01	2900	37,69
1000	16,75	2000	31,92	3000	38,15
1100	18,62	2100	32,76		

Таблица 392

ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ КАДМИЯ В
СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО
ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [132],
кал/моль · град

T, °К	Φ''	T, °К	Φ''	T, °К	Φ''
298	40,07	1200	43,25	2200	45,71
300	40,07	1300	43,56	2300	45,90
400	40,27	1400	43,84	2400	46,08
500	40,64	1500	44,11	2500	46,26
600	41,04	1600	44,37	2600	46,44
700	41,46	1700	44,63	2700	46,60
800	41,86	1800	44,86	2800	46,76
900	42,24	1900	45,09	2900	46,92
1000	42,60	2000	45,30	3000	47,07
1100	42,93	2100	45,50		

§ 35. ОКИСЬ КАДМИЯ CdO (M = 128,40)

Кристаллическая структура CdO. Решетка кубическая, тип В1. Класс симметрии O_h^5 . $a = 4,70 \text{ \AA}$, $d = 2,35 \text{ \AA}$ [1].

Плотность CdO из рентгенографических данных составляет $8,16 \text{ г/см}^3$ [1].

В просмотренной литературе не найдено указаний на фазовые превращения CdO. Однако Дитте [119] для процесса $\text{CdO(ам)} \rightarrow \text{CdO(кр)}$ дает теплоту превращения 540 кал/моль .

Давление насыщенного пара CdO. Способность CdO к улетучиванию при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ отмечалось Микстером [120]. В глубоком вакууме CdO начинает диссоциировать выше 600°C , диссоциация значительна при 1000°C [121]. По данным Дельца и Грауманна, возгонка CdO начинается выше 1000°C [122]. Кольмейер [123] дает температуру возгонки 1390°C Фейзер [124] — 1385°C . По мнению Славинского [125] CdO ниже 300°C может отдавать кислород и переходить в Cd_2O , затем Cd_4O и даже металлический кадмий.

Келли [41] дает следующие значения давления насыщенного пара CdO при различных температурах:

t, °К	1143	1257	1403	1588	1677	1752	1832
P, ат	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0

Стэлл [43] приводит аналогичный ряд величин, выраженных в других единицах измерения:

t, °С	1000	1100	1149	1200	1257	1295	1341	1409	1484	1559
P, мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Кубашевский и Эванс [45] для давления пара CdO в интервале $298^\circ\text{K} - T_{\text{субл}}$ дают следующее уравнение:

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = \frac{-14590}{T} - 1,76 \lg T + 16,83.$$

За точку кипения они принимают 1497°C .

Береславцева [126] методом, аналогичным методу Погорелого [142], нашла уравнение зависимости давления насыщенного пара CdO от температуры в пределах $1173,1\text{--}1537,1^\circ\text{K}$:

$$\lg P (\text{атм}) = -12310,5T^{-1} + 6,679.$$

Теплоемкость CdO. Истинные теплоемкости, по Миллару [127] и Келли [92, 129], приведены в табл. 393.

Зависимость теплоемкости от температуры твердой CdO Келли [41] выражает уравнением

$$C_p = 9,65 + 2,08 \cdot 10^{-3}T, \quad (5\%; \quad 298 - 1200^\circ\text{K}).$$

Он же для газообразной CdO предлагает $C_p = 9,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Миллар [127] дает уравнение теплоемкости CdO для низких температур по Борну-Карману:

$$C_v = \frac{1}{P} \left[D \left(\frac{\beta_v}{T} \right) + \sum_{S=1}^{P=1} e \left(\frac{\beta_v}{T} S \right) \right],$$

$$\beta_v(D) = 236, \quad \beta_v(e) = 478,5.$$

Таблица 393

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CdO

$T, ^\circ\text{C}$	C_p кал/град·моль	Литератур- ный источник	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/град·моль	Литератур- ный источник
10	0,03	[92]	151,9	8,045	[127]
25	0,51	[92]	160,9	8,309	[127]
50	2,38	[92]	177,1	8,774	[127]
71,3	4,078	[127]	194,9	9,165	[127]
77,9	4,495	[127]	200,0	9,310	[92]
90,5	5,286	[127]	232,5	9,879	[127]
100	5,76	[92]	253,5	10,06	[127]
101,1	5,843	[127]	288,0	10,35	[127]
112,2	6,402	[127]	289,2	10,35	[127]
124,2	6,942	[127]	290,4	10,30	[127]
136,1	7,460	[127]	298,0	13,17±1	[127]
148,0	7,945	[127]	298,16	10,38	[127]
150,0	7,990	[92]			

Имеющиеся экспериментальные данные совпадают с вычисленной по данной формуле до 0,2% (для температур до 160° К).

Теплота сублимации CdO. Келли [41] для процесса CdO (тв) → CdO (г) дает

$$\Delta H_T = 58\,500 - 0,65T - 1,04 \cdot 10^{-3}T^2,$$

откуда $\Delta H_{298}^0, \text{K} = 58\,214 \text{ кал/моль}$, $\Delta H_{1823}^0, \text{K} = 53\,820 \text{ кал/моль}$ ($P_{\text{сдО}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ Келли принимает при 1832° К).

Энтальпия CdO. Если принять вышеприведенное уравнение Келли для теплоемкости CdO, то после интегрирования получим

$$H_T - H_{298}^0 = 9,65T + 1,04 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтропия CdO. Миллар [127] из теплоемкостей при низких температурах с помощью уравнения Борна-Кармана, экстраполированного в область низких температур, нашел

$$S_{298}^0 = \int C_p d \ln T = 13,7 \text{ э. е.}$$

Брицке и Капустинский [55], Кубашевский и Эванс [45], Россини с сотр. [44] и Келли [128, 129] принимают значение стандартной энтропии для CdO (тв), $S_{298}^0 = 13,1 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Келли [128, 129] приводит энтропию CdO(г), вычисленную из

спектроскопических данных $S_{298}^0 = 46,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, оговариваясь, что ошибка может быть в несколько энтропийных единиц.

Используя значение стандартной энтропии $S_{298,16}^0 = 13,1 \text{ э. е.}$ и уравнение Келли для теплоемкости, получаем следующее выражение для энтропии:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = -42,50 + 22,2 \lg T + 2,08 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота образования CdO. Большинство данных по теплоте образования CdO получено методом сжигания. Приводим результаты этих определений (кал/моль), относящиеся к реакции $\text{Cd} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CdO}$: Дитте [119] — 60 800, Мюллер [130] — 62 000, среднее из данных Дитте [119], Микстера [133] и Муза и Парра [134] — 65 233. Более поздние исследования той же реакции привели к следующим величинам: Беккер и Рот [135] — 62 360, Беккер и Рот (после внесения поправки) [135] — 61 040, Мах [137] — 61 200.

Хинке [135] получил величину — 64 200 из равновесия CdO (тв) = Cd (г) + $\frac{1}{2}\text{O}_2$. По такому же методу Уэно нашел — 65 900 кал/моль. Маколкин [136] методом э. д. с. определил — 62 150 кал/моль.

По сводке Брицке и др. [55], теплота образования CdO составляет — 62 360 кал/моль, Быховский и Россини [100] рекомендуют — 65 200 кал/моль, Кубашевский и Эванс [45] — 62 200 кал/моль.

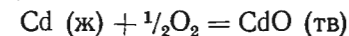
Вышеприведенные величины дали основание Брюеру [135] сделать заключение, что предложенная Россини и др. [44] цифра — 60 860 кал/моль является заниженной.

Для термодинамических расчетов в металлургии можно принять среднюю из данных Мах, Уэно и Маколкина, а также рекомендованных Быховским и Россини, Кубашевским и Эвансом и равную — 63 300 кал/моль.

Приняв для теплоемкостей Cd (тв) и CdO (тв) уравнения Келли и $\Delta H_{298}^0 = -63\,300 \text{ кал}$, получаем следующую зависимость теплоты образования CdO (тв) от температуры по реакции $\text{Cd (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CdO (тв)}$:

$$\Delta H_T = -63\,405 + 0,205T - 0,495 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,33 \cdot 10^{-5}T^3.$$

Для теплоты образования по уравнению



принимаем теплоту плавления кадмия 1495 кал/моль и теплоемкость жидкого кадмия по Келли, равную 7,1. Из предыдущего

уравнения, а также используя эти две величины, находим

$$\Delta H_T^0 = -64\,355 - 1,585T + 0,975 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,33 \cdot 10^{-5}T^3.$$

Диссоциация CdO. Береславцева [126] экспериментально нашла уравнение зависимости константы равновесия реакции диссоциации CdO от температуры в пределах 594,1—1623,1°K [2CdO (тв) = 2Cd (г) ± O₂]

$$\lg K = -33\,776/T + 20,266 \text{ (ам)}.$$

Из этого уравнения может быть вычислена энергия диссоциации в указанном интервале температур.

Энтродия образования CdO. Изменение энтропии в реакции образования CdO по Маколкину [136] составляет $\Delta S_{298,1}^0 = -23,787 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Изобарный потенциал образования CdO. Миллар [127], приняв $\Delta S_{298}^0 = -23,23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и $Q_p = 62\,000$, нашел $\Delta Z_{298}^0 = -54\,200 \text{ кал/моль}$, Маколкин [136] из электрохимических данных вычислил $\Delta Z_{298}^0 = -55\,060 \text{ кал/моль}$.

По Россини с сотр. [44], $\Delta Z_{298}^0 = -53\,790 \text{ кал/моль}$. На основании своих опытов и данных Келли [129] по энтропии Мах [137] нашла $\Delta Z_{298}^0 = -54\,100 \pm 300 \text{ кал/моль}$. В данном справочнике рекомендуется средняя из этих величин:

$$\Delta Z_{298}^0 = -54\,290 \text{ кал/моль}.$$

§ 36. СЕРНИСТЫЙ КАДМИЙ CdS ($M = 144,46$)

Кристаллическая структура CdS. Сернистый кадмий встречается в двух модификациях. Первая (гренокит) образуется главным образом при осаждении CdS сероводородом из раствора галогенидов кадмия. Она имеет гексагональную решетку H типа H_T/T с параметрами: $a = 4,131 \text{ \AA}$, $c = 6,691 \text{ \AA}$, $c/a = 1,620$ [1]. Осаждение CdS сероводородом из горячего раствора Cd(NO₃)₂ и CdSO₄ дает осадок сернистого кадмия с кубической решеткой типа сфалерита с $a = 5,81 \text{ \AA}$ и $d(\text{Cd} - \text{S}) = 2,52 \text{ \AA}$.

Плотность CdS [90]. Плотность гексагонального гренокита колеблется в пределах 4,8—4,9 г/см³, искусственный CdS имеет плотность 4,5 г/см³.

Температура плавления CdS. Кубашевский и Эванс [45], Славинский [125] и Брюер и др. [42] принимают температуру плавления 1750°С под давлением 100 ат [138].

Давление насыщенного пара CdS. CdS возгоняется в струе азота при 980°С, под конец слегка спекается, не плавясь

[139]. В вакууме перегоняется без разложения при 770—780°С. При 958°К давление пара CdS составляет 0,0126 мм рт. ст. [44]. Методом молекулярной эффузии Веселовский [141] нашел следующую зависимость давления пара CdS от температуры:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -11\,256/T + 9,823$$

$$(\pm 0,01 - 0,02; 828 - 1030^\circ \text{ К}).$$

Для давления насыщенного пара CdS в аргоне Погорелый [142] дает уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -7420/T + 6,35 \lg T - 12,91 \text{ (800—1200}^\circ \text{ С)}.$$

Кубашевский и Эванс [45] для давления CdS предлагают уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -12\,200/T - 2,37 \lg T + 17,88 \text{ (298}^\circ - T_{\text{субл}}).$$

Погорелый [142] из данных по давлению пара вычислил температуру, при которой давление над твердым CdS определяется суммарным давлением продуктов диссоциации, равным атмосферному ($P_{\text{Ca}} = 2/3 \text{ ат}$, $P_{\text{S}_2} = 1/3 \text{ ат}$). Эта температура равна 1320°С.

Веселовский [141] вычислил точку сублимации CdS, равную $1623 \pm 10^\circ \text{ К}$ при условии пригодности вышеприведенного уравнения зависимости давления пара от температуры для экстраполяции в область температур выше 1030°К.

Кубашевский и Эванс [45] принимают температуру сублимации 1380°С.

Теплоемкость CdS. По данным о низкотемпературной теплоемкости [143], Герасимов и Крестовников [90] составили уравнение

$$C_p = 3,53 + 5,31 \cdot 10^{-2} T - 7,0 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ (138 — 299}^\circ \text{ К)}.$$

Брицке и Капустинский [55] и Келли [144] рекомендовали следующее уравнение для высокотемпературной теплоемкости:

$$C_p = 12,9 + 0,90 \cdot 10^{-3} T \text{ (273 — 1273}^\circ \text{ К)}.$$

Энтальпия CdS. Используя последнее выражение для C_p , получаем следующее уравнение для энтальпии CdS:

$$H_T - H_{273} = -3556 + 12,9T + 0,45 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Теплота возгонки CdS. Для 958°К Россини и др. [44] приводят $\Delta H_{\text{субл}} = 51,4 \text{ ккал}$, $\Delta S_{\text{субл}} = 53,7 \text{ э. е.}$

Из вышеприведенного уравнения зависимости давления пара CdS от температуры Веселовский [141] для процесса $\text{CdS (тв)} \rightarrow \text{CdS (г)}$ нашел $\Delta Z_T^0 = 51500 - 31,76 T$, $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 51500 \text{ кал}$, $\Delta Z_{298}^0 = 42035 \text{ кал}$.

По Бричке и др. [55], теплота сублимации при комнатной температуре $\Delta H_{298}^0 = 35700 \text{ кал/моль}$.

Кубашевский и Эванс [45] для 25°C дают $\Delta H_{\text{субл}} = 54500 \text{ кал/моль}$, для 1380°C $\Delta H_{\text{субл}} = 48200 \pm 4000 \text{ кал/моль}$.

Энтродия CdS. Келли [128, 129] дает для CdS $S_{298}^0 = 17,1 \pm 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, Россини и др. [44] $S_{298}^0 = 17,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, Кубашевский и Эванс [45] $S_{298}^0 = 16,5 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

С помощью уравнения Келли для теплоемкости CdS и, принимая $S_{298}^0 = 17,1 \text{ э. е.}$, находим

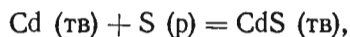
$$S_T^0 = -56,53 + 29,71 \lg T + 0,45 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота образования CdS. По более ранним работам, теплота образования CdS составляет -32850 кал/моль [149], -34000 кал/моль [150].

Погорелый [142] из своих экспериментальных данных по давлениям пара CdS с использованием данных других авторов вычислил $\Delta H_{298}^0 = -36,31 \text{ ккал/моль}$, Маколкин [145] методом э. д. с. получил $\Delta H_{298}^0 = -34,05 \text{ ккал/моль}$. По Капустинскому и Коршунову [146], $\Delta H_{298}^0 = -34,48 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. Несколько позже они [147] методом прямого определения для реакции $\text{Cd (тв)} + \text{S (р)} = \text{CdS (тв)}$ нашли $\Delta H_{298}^0 = -34,755 \text{ ккал/моль}$. Мало отличающееся от этой цифры значение $\Delta H_{298}^0 = -34,77 \pm 0,45 \text{ ккал/моль}$ получил тем же методом Коршунов [148].

Бричке и др. [55], Кубашевский и Эванс [45] и Россини и др. [44] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -34,5 \text{ ккал/моль}$. Близка к этой величине приведенная в 1936 г. Быховским и Россини [100] $\Delta H_{298}^0 = -34,6 \text{ ккал/моль}$.

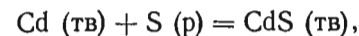
По Келли [134], $\Delta H_{298}^0 = -34,35 \text{ ккал/моль}$. Он же дает уравнение зависимости теплоты образования от температуры по реакции



$$\Delta H_T^0 = -35150 + 3,86T - 3,90 \cdot 10^{-3} T^2.$$

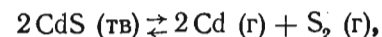
Для металлургических расчетов можно принять $\Delta H_{298}^0 = -34,5 \text{ ккал/моль}$.

Энтродия образования CdS. Изменение энтропии при реакции



по Келли [144], составляет $\Delta S_{298}^0 = -2,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Изобарный потенциал образования CdS. Маколкин [145] из э. д. с. нашел для реакции $\text{Cd (тв)} + \text{S (р)} = \text{CdS (тв)}$ $\Delta Z_{298}^0 = -32,97 \text{ ккал/моль}$. Используя $\Delta H_{298}^0 = -34,48 \text{ ккал/моль}$ [148] и данные других авторов, он рассчитал $\Delta Z_{298}^0 = -33,61 \text{ ккал/моль}$. Коршунов [148] из результатов измерений стандартной теплоты образования прямым методом и по данным других авторов для $\Delta S_{298}^0 = -5,9 \text{ э. е.}$ нашел $\Delta Z_{298}^0 = -32,74 \text{ ккал/моль}$. Из давлений насыщенного пара в токе аргона и водорода Погорелый [142] составил уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции



$$\lg K = \lg P_{\text{Cd}}^2 P_{\text{S}_2} = -33970/T +$$

$$+ 20,486 \text{ (давление в ат, 1\%, 800 — 1000}^\circ\text{C)}.$$

Используя эти данные, Погорелый вывел уравнение для изобарного потенциала обратной реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -155400 + 93,7T, \text{ откуда } \Delta Z_{298}^0 = -127500 \text{ кал/моль}.$$

На основании результатов других авторов он вычислил для реакции образования CdS из Cd (тв) и S (р) $\Delta Z_{298}^0 = -35,45 \text{ ккал/моль}$. Для аналогичной реакции Россини и др. [46] приводят

$$\Delta Z_{298}^0 = -33,6 \text{ ккал/моль}.$$

Келли [144] вычислил температурную зависимость изменения изобарного потенциала для вышеприведенной реакции:

$$\Delta Z_T^0 = -35150 - 8,89T \lg T + 3,90 \cdot 10^{-3} T^2 + 26,40T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -33,49 \text{ кал/моль}.$$

Данный справочник рекомендует среднюю из вышеприведенных величин стандартного изобарного потенциала образования $\Delta Z_{298}^0 = -33,64 \text{ ккал/моль}$.

§ 37. ХЛОРИДЫ КАДМИЯ

Хлористый кадмий CdCl_2 ($M = 183,31$)

Кристаллическая структура CdCl_2 . Тип $C19$, группа D_{3h}^5 , $a_0 = 6,35$, $\beta = 36^\circ 40'$ [1].

Плотность CdCl_2 . Безводный твердый CdCl_2 , по данным различных авторов, имеет плотность: $d_{12} = 3,6354 \text{ г/см}^3$ [152], $d_{23} = 3,938 \text{ г/см}^3$ [153], $d_{16,9} = 3,655$ [154], $d_{25} = 4,049$ [155]. Плотность жидкого CdCl_2 равна 3,297 при 600°C [156] и падает с повышением температуры, согласно уравнению [157]

$$d_4^t = 3,731 - 6,85 \cdot 10^{-4} t \quad (600 - 800^\circ).$$

Температура плавления CdCl_2 . Данные для температуры плавления начиная с 1878 г. весьма различны и колеблются в интервале $538-590^\circ \text{C}$. Келли [99], Россини и др. [44], Брюер [101], Стэлл [43] и Кубашевский и Эванс [45] указывают одну и ту же величину 841°K , Блум и Уэлч 837°K [164].

Давление насыщенного пара CdCl_2 . Вебер [158] и Хохмейстер [159] считают точку кипения CdCl_2 равной 964°C , Майер [160] $969,6^\circ \text{C}$. В табл. 394 приведены данные Майера по давлению пара жидкого CdCl_2 .

Таблица 394

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ [160]

Температура		P, мм рт. ст.	Температура		P, мм рт. ст.
°C	°K		°C	°K	
728,4	1001,5	33,5	922,7	1195,8	518,7
765,3	1037,4	67,2	935,3	1208,4	569,2
784,0	1057,1	89,9	942,8	1215,9	622,3
802,8	1075,9	122,2	953,2	1226,3	668,2
824,7	1097,8	154,7	959,7	1232,8	714,0
841,9	1115,0	194,2	968,3	1241,4	766,3
854,5	1127,6	228,2	976,1	1249,2	824,1
867,6	1140,7	263,2	982,7	1255,8	878,0
878,3	1151,4	300,7	986,7	1259,8	913,8
888,0	1161,1	332,0	993,6	1266,7	944,9
897,9	1171,0	379,4	1002,8	1275,9	1012,3
905,4	1178,5	433,9	1007,9	1281,0	1044,6
920,0	1193,1	476,4	1012,8	1285,9	1075,0

Тарасенков и Скулкова [161] измерили давление пара CdCl_2 в атмосфере хлора и в атмосфере азота и нашли между ними разницу, увеличивающуюся с ростом температуры (табл. 395). Брюер [101] объясняет разницу в летучести CdCl_2 в хлоре и азоте, найденную Тарасенковым и Скулковой, тем, что может происходить некоторая диссоциация пара CdCl_2 до CdCl , вследствие чего давление пара в атмосфере хлора ниже, чем в атмосфере азота. Диссоциация до металла, согласно термодинамическим данным, довольно мала. Парциальные давления газообразных веществ в смеси имеют следующие значения: $P_{\text{CdCl}} = 10^{-2,8} \text{ ат}$, $P_{\text{Cl}_2} = 10^{-3} \text{ ат}$, $P_{\text{Cl}} = 10^{-3,6} \text{ ат}$, $P_{\text{Cd}} = 10^{-5,6} \text{ ат}$. Это относится к равновесной системе при $P_{\text{CdCl}_2} = 1 \text{ ат}$ и температуре кипения CdCl_2 (1240°K).

Таблица 395

ДАВЛЕНИЕ ПАРА CdCl_2 , ПО ТАРАСЕНКОВУ И СКУЛКОВОЙ [161], см. рт. ст.

t, °C	P	t, °C	P	t, °C	P	t, °C	P
в атмосфере хлора		в атмосфере азота		в атмосфере хлора		в атмосфере азота	
713	3,18	709	2,25	897	29,28	933	49,30
781	7,68	793	8,40	899	34,78	939	51,30
793	8,28	828	13,70	911	32,10	948	58,90
819	12,98	845	16,60	915	33,18	953	59,10
848	15,48	860	19,75	923	33,98	964	62,60
872	25,98	870	26,90	930	39,38	968	63,80
877	24,28	874	27,95	943	42,98	969	65,70
883	24,68	899	35,00	947	45,68	974	68,40
884	28,68	903	35,80				

Герасимов, Крестовников и Тарасенков [162] по методу точки кипения нашли давления пара, значения которых приведены в табл. 396.

Таблица 396

ДАВЛЕНИЕ ПАРА, ПО ГЕРАСИМОВУ И ДР. [162]

T, °K	P см рт. ст.	T, °K	P см рт. ст.	T, °K	P см рт. ст.
891	0,30	1066	10,19	1187	50,82
955	1,30	1099	17,23	1203	61,00
997	2,80	1116	22,90	1215	67,82
1011	4,10	1137	31,60	1235	72,23
1033	6,20	1163	40,52		

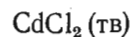
В приборе, в котором определялось давление пара, по окончании опыта было замечено выделение небольшого количества хлора, что указывало на диссоциацию CdCl_2 .

Бартон и Блум [163] методом точки кипения определяли давление пара CdCl_2 в зависимости от температуры. Они предложили следующее уравнение:

$$\lg P(\text{ат}) = -9133 T^{-1} - 5,04 \lg T + 25,907.$$

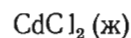
Вычисленная по этим данным точка кипения ($P = 1 \text{ ат}$) составляет 1233°К .

Блум и Уэлч [164] методом потока (в струе сухого аргона) нашли следующие зависимости:
для



$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 11,5753 - 9472,4 T^{-1}, (760 - 822,6^\circ \text{К});$$

для



$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 8,5371 - 6929,0 T^{-1}, (875,3 - 1026,1^\circ \text{К}).$$

Россини с сотр. [44] принимают давление пара CdCl_2 при 841°К (568°С), т. е. при точке плавления, равное $0,966 \text{ мм рт. ст.}$

Келли [41] для давления пара CdCl_2 дает следующие значения:

$P, \text{ ат}$. . .	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
$T, ^\circ \text{К}$. . .	914(ж)	1050	1117	1177	1240

Стэлл [43] приводит температуры, соответствующие давлению насыщенного пара CdCl_2 :

$P, \text{ мм рт. ст.}$. . .	5	10	20	40	60	100	200	400	760
$T, ^\circ \text{К}$	618	656	695	736	762	797	847	908	967

Кубашевский и Эванс [45] дают следующие зависимости.
Для твердого CdCl_2 в пределах 298°К — т. плавл.

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{9820}{T} - 2,07 \lg T + 17,87,$$

для жидкого CdCl_2 в пределах т. плавл. — т. кип.

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{9280}{T} - 5,03 \lg T + 25,88.$$

Теплоемкость CdCl_2 . Крестовников и Каретников [166] по данным своих опытов составили уравнения:
для средней удельной теплоемкости

$$c = 0,10153 + 2 \cdot 10^{-8} (t - 15) + 2,294 \cdot 10^{-8} (t - 15)^2$$

и для истинной удельной теплоемкости

$$c = 0,10154 - 1,536 \cdot 10^{-6} t + 0,877 \cdot 10^{-7} t^2.$$

Бричке с сотр. [55] обработали данные Крестовникова и Каретникова [166] и Гельмрейха [165] и представили следующим уравнением теплоемкости твердого CdCl_2 :

$$C_p = 18,30 + 4,30 \cdot 10^{-3} T - 1,75 \cdot 10^5 T^{-2}, (3\%; 273 - 871^\circ \text{К}).$$

Для $\text{CdCl}_2(\text{ж})$ $C_p = 26,7$, (5%; $871 - 1070^\circ \text{К}$).

Кубашевский и Эванс [45] дают следующее уравнение теплоемкости твердого CdCl_2 :

$$C_p = 16,0 + 7,7 \cdot 10^{-3} T, (6\%; 298^\circ \text{К} - \text{т. пл.}).$$

Ссылаясь на работы Крестовникова и Каретникова, Келли [88] выразил теплоемкость CdCl_2 уравнением

$$C_p = 14,64 + 9,60 \cdot 10^{-3} T, (298 - 800^\circ \text{К}).$$

Фихте [167] также обрабатывал данные Крестовникова и Каретникова и получил другое уравнение:

$$C_p = 17,46 + 4,18 \cdot 10^{-3} T.$$

Ицкевич и Стрелков [168] получили данные по теплоемкости CdCl_2 от $1,6$ до 300°К . Определения выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновым термометром сопротивления. В табл. 397 приведены эти данные.

Приведенные данные по низкотемпературной теплоемкости хорошо согласуются с данными по высокотемпературной, опубликованными Крестовниковым и Каретниковым [166].

Таблица 397

МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CdCl_2 (СГЛАЖЕННЫЕ ДАННЫЕ) [168]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	T, K	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/моль·град
2	0,0022	34	3,83	110	12,97	210	16,72
3	0,0075	36	4,12	115	13,31	215	16,80
4	0,0177	38	4,42	120	13,63	220	16,88
5	0,0356	40	4,72	125	13,93	225	16,95
6	0,065	42	5,02	130	14,21	230	17,03
7	0,112	44	5,32	135	14,57	235	17,09
8	0,182	46	5,63	140	14,72	240	17,16
9	0,273	48	5,93	145	14,94	245	17,22
10	0,382	50	6,23	150	15,16	250	17,28
12	0,644	55	6,97	155	15,35	255	17,34
14	0,928	60	7,72	160	15,53	260	17,40
16	1,232	65	8,42	165	15,69	265	17,46
18	1,51	70	9,08	170	15,85	270	17,51
20	1,79	75	9,73	175	15,99	275	17,57
22	2,07	80	10,32	180	16,12	280	17,62
24	2,35	85	10,87	185	16,24	285	17,68
26	2,645	90	11,37	190	16,35	290	17,74
28	2,94	95	11,82	195	16,45	295	17,80
30	3,23	100	12,22	200	16,54	298,16	17,84
32	3,53	105	12,60	205	16,63	300	17,85

Таблица 398

ДАВЛЕНИЕ ПАРА CdCl_2 ПО МАЙЕРУ [160]

Температура		Давление пара, P мм рт. ст.	Теплота испарения кал/моль
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
655,1	928,3	7,6	—
735,0	1008,2	38	—
777,4	1050,6	76	35330
840,0	1113,2	190	34190
898,7	1171,9	380	32110
923,9	1197,1	570	27890
969,6	1242,8	760	26440

В табл. 398 приведены данные Майера [160], найденные из давлений пара CdCl_2 при разных температурах с использованием уравнения Клаузиуса — Клапейрона.

По данным Блума и Уэлча [164], $L_{\text{исп}} = 31,70$ ккал/моль, $L_{\text{возг}} = 43,31$ ккал/моль.

Теплота плавления CdCl_2 . Крестовников и Каретников [166] нашли $L_{\text{пл}} = 6780$ ккал/моль. Блум и Уэлч [164] по разнице в теплотах возгонки и испарения определили при 837°K 11610 ккал/моль; Брюер [101] и Россини и др. [44] рекомендуют величину 5300 ккал/моль, приведенную ранее Келли [99].

Теплота испарения и возгонки. По одной из ранних работ [158] мольная теплота испарения равна 26 ккал/моль.

Зависимость теплоты испарения от температуры, по Бартону и Блуму [163], выражается уравнением

$$L_{\text{исп}} = 42,0 - 1,0 \cdot 10^{-2} T (\pm 0,2) \text{ ккал/моль.}$$

Келли [129] для процесса CdCl_2 (ж) \rightarrow CdCl_2 (г) приводит следующее уравнение:

$$L_{\text{исп}} = 42260 - 10 T,$$

откуда $L_{\text{исп}}^{298} = 39280$ ккал/моль, $L_{\text{исп}}^{1240} = 29860$ ккал/моль.

Кубашевский и Эванс [45] приводят следующие данные: $L_{\text{исп}}$ при температуре кипения (1248°K) = $30,0 \pm 1,0$ ккал/моль; $L_{\text{исп}}$ при 25°C = $39,5 \pm 1,2$ ккал/моль; $L_{\text{возг}}$ при температуре плавления (841°K) = $41,3 \pm 1,2$ ккал/моль; $L_{\text{возг}}$ при 25°C = $43,6 \pm 2,5$ ккал/моль.

Россини и др. [44] принимают $L_{\text{возг}} = 41,2$ ккал/моль при температуре плавления 841°K и давлении пара CdCl_2 $0,966$ мм рт. ст. Теплота испарения при температуре кипения 1240°K принята ими равной $29,4$ ккал/моль.

В данном справочнике рекомендуются следующие величины: $L_{\text{исп}}$ при температуре кипения (1240°K) = $30,11$ ккал/моль; $L_{\text{исп}}$ при 25°C = $39,4$ ккал/моль; $L_{\text{возг}}$ при температуре плавления (841°K) = $42,3$ ккал/моль; $L_{\text{возг}}$ при 25°C = $43,6$ ккал/моль.

Келли [129] для температурной зависимости изобарного потенциала испарения рекомендует уравнение

$$\Delta Z_T^0 = 42260 + 23,0 T \lg T - 105,23 T,$$

откуда $\Delta Z_{298}^0 = 27856$ ккал/моль.

Брюер [101] приводит изобарный потенциал испарения жидкого CdCl_2 при 1000°K : $\Delta Z_{1000}^0 = 6,1$ ккал/моль.

Энтропия, энтальпия и приведенный потенциал. Брикке и др. [55] приводят два значения энтропии: $S_{298}^0 = 31,5 \pm 1,1$; $S_{298}^0 = 31,16 \pm 0,5$.

По Кубашевскому и Эвансу [45], $S_{298}^0 = 29,0 \pm 2,0$; по Россини и др. [44], $S_{298}^0 = 29,3$; по Келли [92], $S_{298}^0 = 31,5 \pm 1,1$; $S_{298}^0 = 31,2 \pm 1,0$ [128]; по Келли [129], для CdCl_2 (тв) $S_{298}^0 = 31,2 \pm 2$, для CdCl_2 (г) $S_{298}^0 = 60,4 \pm 0,5$.

Ицкевич и Стрелков [168] из своих результатов определения теплоемкости CdCl_2 при низких температурах нашли $S_{298}^0 = 27,55 \pm 0,08$ ккал/моль·град и $H_{298}^0 - H_0^0 = 3791,3 \pm 11,4$ ккал/моль.

Считаем возможным рекомендовать эту величину.

Таблица 399
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
КРЕСТОВНИКОВА И КАРЕТНИКОВА

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град
400	1780	5,13
500	3720	9,46
600	5750	13,16
700	7840	16,38
800	9990	19,25

$$H_T - H_{298} = 14,64T + 4,80 \cdot 10^{-3}T^2 - 4792 \text{ (3\%; } 298 - 800^\circ\text{C)}.$$

Куилл [101] приводит следующие величины энтальпии и энтропии (табл. 400) и функции Φ'' (табл. 401).

Таблица 400
ДААННЫЕ КУИЛЛА [101] (ТОЧНОСТЬ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ 20\%)

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0 - S_{298}^0$ кал/моль·град	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль
500	10	4
1000 (ж)	31	20
1500	41	32

Теплота образования CdCl_2 . Теплота образования CdCl_2 , по более ранним данным: Томсен [169] — 93 200 кал/моль, Перро [170] — 93 800 кал/моль, Лоренц и Фокс [171] — 86 800 кал/моль и Ричардс и Роу [172] — 93 000 кал/моль.

Брицке и др. [55] рекомендуют следующие значения теплоты образования CdCl_2 из элементов (в интервале 600—760°С): $\Delta H_{298}^0 = -92,15$ ккал/моль; $\Delta H_{293}^0 = -93,10$ ккал/моль; $\Delta H^0 = -87,12$ ккал/моль.

По данным Кубашевского и Эванса [45], $\Delta H_{298}^0 = -93,1 \pm 0,5$ ккал/моль; по данным Брюера и др. [101], $\Delta H_{298}^0 = -93,0 \pm 0,5$ ккал/моль; по Россини и др. [44], $\Delta H_{298}^0 = -93,00$ ккал/моль.

Исходя из рекомендованной выше величины $L_{\text{исп}}$ изменение энтропии при испарении в точке кипения составит $\Delta S = \frac{30110}{1240} = 24,28$ э. е.

Келли [86], обработав экспериментальные данные Крестовникова и Каретникова [166], представил их в следующем виде (табл. 399).

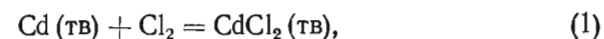
Уравнение для твердого CdCl_2 :

Таблица 401
ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ИЗ СВОДКИ КУИЛЛА
[101], кал/моль·град (ТОЧНОСТЬ ± 1)

$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{Z_T^0 - H_0^0}{T}$	$\frac{\Delta Z_T^0 - H_{298}^0}{T}$ кал/моль·град
298,1	31,2	34,4
500	33,2	34,1
1000	42,2 (ж)	32,2 (ж)
1500	50,9	—

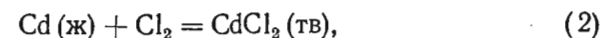
По Быховскому и Россини [100], теплота образования CdCl_2 при 566°С равна —10,5 ккал/моль.

Фихте [167], используя данные различных авторов, приводит температурные зависимости теплоты образования CdCl_2 для следующих реакций:

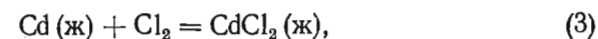


$$\Delta H_T^0 = -94080 + 3,76T + 0,58 \cdot 10^{-3}T^2;$$

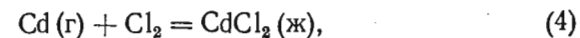
$$\Delta H_{298}^0 = -92910 \text{ кал/моль};$$



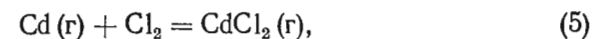
$$\Delta H_T^0 = -94980 + 2,09T + 1,81 \cdot 10^{-3}T^2;$$



$$\Delta H_T^0 = -94510 + 9,59T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2;$$



$$\Delta H_T^0 = -120620 + 11,75T - 0,28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2,$$



$$\Delta H_T^0 = -78360 + 1,75T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Изобарный потенциал образования CdCl_2 . Льюис и Рэндалл [173] на основе энтропии и теплового эффекта подсчитали: при 25°С $\Delta Z_{298}^0 = -82\,260$; при 295°С $\Delta Z_{298}^0 = -72\,320$.

Брицке и др. [55] приводят величину $\Delta Z_{298}^0 = -81\,878$ кал/моль, Россини и др. [44] — 81 880 кал/моль.

Фихте [167] приводит температурные зависимости изобарного потенциала для реакций (1—5):

$$\Delta Z_T^0 = -94080 - 8,66T \lg T - 0,58 \cdot 10^{-3}T^2 + 62,19T, \quad (1)$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -81980 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta Z_T^0 = -94980 - 4,82 T \lg T - 1,81 \cdot 10^{-3} T^2 + 53,78 T, \quad (\text{II})$$

$$\Delta Z_T^0 = -94510 - 22,09 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 101,98 T, \quad (\text{III})$$

$$\Delta Z_T^0 = -120620 - 27,06 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 142,13 T, \quad (\text{IV})$$

$$\Delta Z_T^0 = -78360 - 4,06 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 36,90 T. \quad (\text{V})$$

Полухлористый кадмий CdCl ($M = 147,85$)

По Хевези и Левенштейну [174], кадмий растворяется в CdCl_2 с образованием Cd_2Cl_2 . По Эйтелю и Ланге [174], исследовавших растворение Cd в CdCl_2 ультрамикроскопическим методом при высоких температурах, образуется субгалоид, диссоциирующий при нагревании.

Уразов и Карнаузов [176] методом термического анализа исследовали систему $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$.

В системе $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ в расплавленно-жидком состоянии образуется субхлорид кадмия, который может существовать в интервале от 520 до 550°С; выше этих температур происходит диссоциация по уравнению $2\text{CdCl} \rightarrow \text{Cd} + \text{CdCl}_2$.

Сведения о растворимости некоторых металлов в расплавленных галогенидах, в том числе о системе $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$, приводят Укше и Букун [177].

Брюер и др. [103] приводит два значения функции Φ'' для CdCl :

$$\begin{array}{l} T, \text{ }^\circ\text{K} \dots\dots\dots 298,1 \quad 500 \\ (Z_T^0 - H_{298}^0)/T, \text{ кал/моль}\cdot\text{град} \dots\dots 23 \quad 25 \end{array}$$

§ 38. СЕРНОКИСЛЫЙ КАДМИЙ CdSO_4 ($M = 208,46$)

Плотность CdSO_4 . По данным Шредера [178], удельный вес CdSO_4 равен 4,447 г/см³. Де Шюлтон [179] и Пердюль и Юлле [180] приводят соответственно 4,72 и 4,69 г/см³.

Температура плавления и превращения CdSO_4 . Температура плавления CdSO_4 была определена Руффом и Плате [181] равной 1000°С и приведена без изменения Кубашевским и Эвансом [45], Келли [99] и многими другими авторами.

Максимова [182] установила наличие α -модификации, устойчивой до 500°С. В результате эндотермических эффектов при 500 и 512—525°С возникает β -модификация, устойчивая до 735°С, выше которой она переходит в γ -модификацию. Шаргородский

[182] установил наличие полиморфных превращений при 760—775°С и 830—840°С.

Теплоемкость, энтропия и приведенный потенциал CdSO_4 . Низкотемпературную истинную теплоемкость CdSO_4 определили с высокой точностью Пападопулос и Жиок [183].

Усредненные данные этих авторов приведены в табл. 402. Точность их при 15°К составляет до 3%, при 20°К 1% и выше 35°К 0,1%.

Таблица 402

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СУЛЬФАТА КАДМИЯ [183], кал/моль·град

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	C_p	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	C_p	$T, \text{ }^\circ\text{K}$	C_p
15	0,570	100	12,420	220	20,482
20	1,180	110	13,316	230	20,969
25	1,899	120	14,151	240	21,434
30	2,712	130	14,937	250	21,879
35	3,581	140	15,679	260	22,306
40	4,474	150	16,381	270	22,717
45	5,344	160	17,049	280	23,115
50	6,173	170	17,687	290	23,500
55	6,969	180	18,297	298,16	23,806
60	7,724	190	18,880	300	23,875
70	9,149	200	19,438	310	24,240
80	10,384	210	19,972	320	24,596
90	11,451				

Теплоемкости между 0 и 15°К установлены из графика $C_p/T^2 - T$. Эти кривые ниже 15°К приближаются к прямой линии, что позволило использовать предельный закон T^3 .

Келли [144] для теплоемкости $\text{CdSO}_4(\text{тв})$ рекомендует следующее уравнение:

$$C_p = 18,48 + 18,5 \cdot 10^{-3} T, \quad (298 - T_{\text{пл}}^0 \text{ K}).$$

Бришке с сотр. [55] для теплоемкости $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ при 293°К приводят цифру $C_p = 51,3$ кал/моль·град.

Келли [99] приводит теплоту плавления 4790 кал/моль.

Келли [128] для сульфата кадмия приводит значения энтропии $S_{298}^0 = 31,3$ э.е. (ошибка может быть несколько э.е.).

Россини и др. [44] для твердого CdSO_4 дают $S_{298}^0 = 32,8$ э.е.

Пападопулос и Жиок [183] на основании своих опытов по определению низкотемпературной теплоемкости сульфатов кадмия нашли энтропии, которые приведены в табл. 403.

Таблица 403
ЭНТРОПИЯ СУЛЬФАТА КАДМИЯ [183], кал/моль · град

Т, °К	S_T^0	Т, °К	S_T^0	Т, °К	S_T^0
15	0,190	100	9,804	220	22,678
20	0,433	110	11,031	230	23,600
25	0,771	120	12,227	240	24,503
30	1,188	130	13,391	250	25,388
35	1,671	140	14,526	260	26,254
40	2,207	150	15,632	270	27,103
45	2,785	160	16,710	280	27,935
50	3,391	170	17,761	290	28,752
55	4,017	180	18,787	298,16	29,408
60	4,656	190	19,791	300	29,554
70	5,956	200	20,774	310	30,342
80	7,260	210	21,736	320	31,116
90	8,546				

Келли [99] для энтропии плавления рекомендует $\Delta S_{пл}^0 = 3,76$ э.е.

Пападопулос и Жиок [183] для сульфатов кадмия составили таблицу функций $(H^0 - H_0^0)/T$ и $(F^0 - H_0^0)$ (табл. 404).

Таблица 404

ФУНКЦИИ $(H_T^0 - H_0^0)/T$ И $\Phi' = -(Z_T^0 - H_0^0)/T$
ДЛЯ СУЛЬФАТА КАДМИЯ ПО ДАННЫМ [183], кал/моль · град

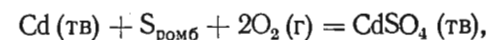
Т, °К	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	Φ'	Т, °К	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	Φ'
15	0,143	0,047	160	9,300	7,410
20	0,321	0,112	170	9,775	7,986
25	0,563	0,208	180	10,230	8,557
30	0,853	0,375	190	10,669	9,122
35	1,180	0,491	200	11,094	9,680
40	1,536	0,671	210	11,504	10,232
45	1,911	0,874	220	11,902	10,776
50	2,296	1,095	230	12,286	11,314
55	2,685	1,332	240	12,659	11,844
60	3,074	1,582	250	13,020	12,368
70	3,842	2,114	260	13,369	12,885
80	4,585	2,675	270	13,706	13,397
90	5,290	3,256	280	14,034	13,901
100	5,955	3,849	290	14,353	14,399
110	6,585	4,446	298,16	14,605	14,803
120	7,182	5,045	300	14,663	14,891
130	7,749	5,642	310	14,965	15,377
140	8,290	6,236	320	15,260	15,856
150	8,806	6,826			

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования $CdSO_4$. По данным до 1930 г., известны следующие величины теплоты образования (ккал/моль): $-222,55$ [184], $-219,9$ [185], $-219,504$ [215]. Ниже приводим более поздние данные различных справочников.

Брицке и др. [55] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -222,22$ ккал/моль, приведенную Быховским и Россини [100] для $CdSO_4$.

По Кубашевскому и Эвансу [45], $\Delta H_{298}^0 = -222,3 \pm \pm 1,0$ ккал/моль, по Россини и др. [44], $\Delta H_{298}^0 = -221,36$ ккал/моль.

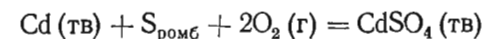
Келли [144] дает зависимость теплоты образования от температуры для реакции



$$\Delta H_T^0 = -218640 - 7,10T + 4,64 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,754 \cdot 10^5 \cdot T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -221600 \text{ ккал/моль.}$$

Келли [144] для температурной зависимости свободной энергии образования $CdSO_4$ по реакции



предлагает уравнение

$$\Delta Z_T^0 = -218640 + 16,35T \lg T - 4,64 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 33,79T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -195760 \text{ ккал/моль.}$$

Россини и др. [44] принимают для образования $CdSO_4$ из элементов $\Delta Z_{298}^0 = -195990$ ккал/моль.

Диссоциация $CdSO_4$. Пердюль и Юлле [180] показали, что $CdSO_4$ выше $700^\circ C$ неустойчив и разлагается на CdO и SO_3 .

Гофман и Ванюков [186] нашли, что $CdSO_4$ начинает разлагаться при $827^\circ C$ с выделением SO_2 и образованием $5CdO \cdot SO_3$; выше $878^\circ C$ он разлагается с выделением SO_3 и образованием CdO .

Шаргородский [182] установил, что $CdSO_4$ разлагается в интервале $1015-1075^\circ C$. Начала разложения и плавления совпадают. Интенсивно $CdSO_4$ разлагается в расплавленном состоянии.

Цефт [187] манометрическим способом (точность $\pm 0,5$ мм рт. ст.) изучил давление диссоциации нормального и основного

сульфата кадмия. Состав последнего принят в виде соли с формулой $5,5\text{CdO} \cdot 2\text{SO}_3$. В табл. 405 приведены эти данные.

Таблица 405

РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ НОРМАЛЬНОГО И ОСНОВНОГО СУЛЬФАТОВ КАДМИЯ, ПО ДАННЫМ ЦЕФТА [187]

Общее давление газов		T, °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	% SO ₂ в газе	P _{SO₃} , атм	-lg P _{SO₃}
P, атм	-lg P					
Для нормального сульфата						
0,00329	2,482	1082	0,924	1,55	0,000051	4,293
0,00525	2,278	1100	0,910	1,75	0,0000936	4,028
0,00855	2,068	1119	0,895	1,83	0,0001545	3,811
0,0128	1,893	1138	0,880	1,90	0,0002435	3,614
0,0203	1,692	1156	0,865	2,05	0,000416	3,380
0,0276	1,559	1175	0,851	2,10	0,000579	3,238
0,0415	1,382	1193	0,839	2,20	0,000913	3,040
0,0598	1,224	1211	0,826	2,25	0,001347	2,870
0,0842	1,075	1230	0,814	2,35	0,00198	2,704
0,119	0,924	1248	0,802	2,52	0,00300	2,523
0,1684	0,774	1267	0,790	2,60	0,00398	2,410
1,000	0,000	1370	0,730	3,20	0,032	1,495
Для основного сульфата						
0,00329	2,482	1119	0,895	1,20	0,0000395	4,404
0,0079	1,102	1159	0,865	1,30	0,0001027	3,988
0,0197	1,706	1193	0,839	1,42	0,0002895	3,553
0,0289	1,540	1211	0,826	1,50	0,000433	3,364
0,0434	1,363	1230	0,814	1,60	0,000694	3,158
0,0632	1,199	1248	0,802	1,67	0,001055	2,976
0,0842	1,075	1267	0,790	1,70	0,00143	2,844
1,000	0,000	1410	0,710	2,52	0,0252	1,598

На основании этих данных выведены следующие уравнения: для диссоциации нормального сульфата

$$\lg P \text{ (атм)} = -\frac{12650}{T} + 9,25; P_{\text{SO}_3} = 1 \text{ атм при } 1096^\circ \text{C};$$

для диссоциации основного сульфата

$$\lg P \text{ (атм)} = -\frac{14100}{T} + 10,12; P_{\text{SO}_3} = 1 \text{ атм при } 1137^\circ \text{C}.$$

Используя величины давлений диссоциации, Цефт получил следующие уравнения для константы диссоциации и изобарно-изотермического потенциала реакций диссоциации:

для нормального сульфата

$$\lg K_p = -14060/T + 8,75; \Delta Z_T^0 = -64400 + 40,0 T;$$

для основного сульфата

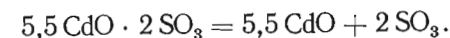
$$\lg K_p = -15200/T + 9,2; \Delta Z_T^0 = -69600 + 42,1 T.$$

Цефтом не приведены уравнения реакций диссоциации, однако можно предположить, что они выражаются следующими уравнениями:

а) диссоциация нормального сульфата



б) диссоциация основного сульфата



§ 39. КАРБОНАТ КАДМИЯ CdCO₃ (M = 173,31)

Кристаллическая структура. Решетка ромбоэдрическая. Тип DO₁; симметрия D₃⁶; a₀ = 5,11₂ Å, β = 47° 24'.

В элементарной ячейке две молекулы [1].

Плотность CdCO₃ колеблется между 4,26 и 4,49 г/см³ [188]. Де Шултен [189] приводит 4,960 г/см³.

Теплоемкость. Кубашевский и Эванс [45] приводят следующее уравнение для истинной мольной теплоемкости CdCO₃:

$$C_p = 11,40 + 28,5 \cdot 10^{-3} T, (\pm 5\%, \text{ от } 298^\circ \text{K}).$$

Энтальпия. Исходя из предыдущего уравнения теплоемкости CdCO₃, составляем выражение для энтальпии:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = -4666 + 11,40 T + 14,25 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Энтропия. На основании вышеприведенного уравнения теплоемкости CdCO₃ получаем выражение для энтропии:

$$S_T^0 - S_{298}^0 = -73,46 + 26,25 \lg T + 28,5 \cdot 10^{-3} T.$$

Келли и Андерсон [190] на основании приближенной оценки энтропии диссоциации CdCO₃ на CdO и CO₂ считают S₂₉₈⁰ для CdCO₃ равной 25,2 э. е.¹ По данным Кубашевского и Эванса [45], эта величина равна 24,0 ± 2 э. е. Из э. д. с. обратимого элемента энтропия CdCO₃ найдена равной 23,1 э. е. [191].

¹ Россини и др. [44] рекомендуют эту же величину.

Если принять последнюю цифру, то уравнение для зависимости энтропии от температуры можно переписать в следующем виде:

$$S_T^0 = -50,36 + 26,25 \lg T + 28,5 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота образования CdCO_3 . Прежние данные включают следующие величины теплоты образования: из элементов—178,74 ккал/моль [192], из Cd , O и CO_2 —84,93 ккал/моль [192], из CdO и CO_2 —23,28 ккал/моль [193].

Брицке с сотр. [55] рекомендуют величину теплоты образования CdCO_3 $\Delta H_{298}^0 = -182$ ккал/моль.

Кубашевский и Эванс [45] предлагают $\Delta H_{298}^0 = -179,0 \pm \pm 2,0$ ккал/моль, Россини с сотр. [44] $\Delta H_{298,16}^0 = -178,7$ ккал/моль, для кристаллического CdCO_3 и $\Delta H_{298,16}^0 = -177,5$ ккал/моль для аморфного.

Быховский и Россини [100] рекомендуют $\Delta H_{298}^0 = -178,6$ ккал/моль.

Келли и Андерсон [190] для процесса $\text{CdCO}_3 = \text{CdO} + \text{CO}_2$ предлагают уравнение

$$\Delta H_T^0 = 23200 + 4,54 T - 8,71 \cdot 10^{-3} T,$$

$$\Delta H_{298}^0 = 23780 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{298}^0 = 39,0 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град.}$$

Для процесса $\text{Cd} + \text{C} (\beta\text{-графит}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CdCO}_3$,

$$\Delta H_T^0 = -178850 - 9,14 T + 11,52 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,985 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -181890 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{298}^0 = -62,0 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град.}$$

Саегуса [191] из э. д. с. обратимого элемента нашел для теплоты образования CdCO_3 $\Delta H_{298}^0 = -179027$ ккал/моль.

Энтропия образования CdCO_3 . Келли и Андерсон [189] для стандартной энтропии образования CdCO_3 из элементов дают величину $\Delta S_{298}^0 = -62,0$ э. е. из CdO и CO_2 $\Delta S_{298}^0 = -39,0$ э. е.

Изобарный потенциал образования CdCO_3 . Келли и Андерсон [190] для процесса $\text{Cd} (\text{тв}) + \text{C}_{\text{графит}} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CdCO}_3$ составили следующее уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -178850 + 21,05 T \lg T - 11,54 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,992 \cdot 10^5 T^{-1} + 5,38 T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -163410 \text{ ккал/моль.}$$

Для образования CdCO_3 из CdO и CO_2 они же приводят зависимость:

$$\Delta Z_T^0 = -23200 + 10,46 T \lg T - 8,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 13,80 T,$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -12145 \text{ ккал/моль.}$$

Расчетным путем Россини с сотр. [44] нашли $\Delta Z_{298}^0 = -160,2$ ккал/моль, мало отличающуюся от последней величины Саегусы [191], который приводит значение $\Delta Z_{298}^0 = -159925$ ккал/моль, найденное из э. д. с. обратимого элемента.

Диссоциация CdCO_3 . Центнершвер и Андрусов [193] изучали диссоциацию CdCO_3 путем снятия кривых изменения давления при нагревании; в идее этот метод аналогичен термическому анализу, но для исследования взяты иные координаты—вместо S и t взяты P и t . Они сравнили результаты опытов по методу снятия кривых статическим методом и пришли к заключению, что метод снятия кривых дает более правильные цифры, чем статический метод, по которому результаты получаются несколько ниже истинных. Результаты Центнершвера и Андрусова приведены в табл. 406.

Таблица 406

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ CdCO_3 , ПО [193]

Температура		P , мм рт. ст.	Температура		P , мм рт. ст.
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	
250	523,2	0,5	342	615,2	306
262	534,2	2,5	347	620,3	407
280	553,2	4	353	626,2	525
300	573,2	6	359	632,2	792
308	581,2	23	363	636,2	1196
315	588,2	55	368	641,2	1567
322	595,2	100,4			

Они обработали свои результаты термодинамически и дали уравнение для интервала температур 320—360 $^{\circ}$ С (мм рт. ст.):

$$\lg P = -12,44 + 0,02439 T;$$

$$\lg P = -\frac{23275}{4,571 T} + 1,75 \lg T - 2,7685 \cdot 10^{-2} T +$$

$$+ 7,209 \cdot 10^{-5} T^2 - 4,4515 \cdot 10^{-8} T^3 + 3,2, \text{ по Нернсту:}$$

$$\lg P = -\frac{43630}{4,6 T} + 17,994 \text{ по Вант-Гоффу.}$$

Теплота диссоциации, вычисленная из давлений диссоциации, равна -43630 кал/моль.

Интерполированные значения опытных данных для интервала температур $320-360^\circ\text{C}$ и вычисленные по указанным уравнениям сведены в табл. 407.

Таблица 407

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ CdCO_3 (ИНТЕРПОЛЯЦИЯ)

Температура		P, мм рт. ст.	P, мм рт. ст.		
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		вычисленное по формуле Центнершвера и Андрусова	вычисленное, по Нернсту	вычисленное, по Вант-Гоффу
320	593,2	100	105	100	99
330	603,2	190	186	183	182
340	613,2	330	324	332	330
350	613,2	570	562	589	584
360	623,2	1025	1000	1025	1025

Андрусов [194] продолжил изучение диссоциации CdCO_3 методом снятия кривых изменения давления при нагревании и получил результаты, приведенные в табл. 408.

Таблица 408

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ CdCO_3 ПО АНДРУСОВУ [194]

Температура		P, мм рт. ст.		Температура		P, мм рт. ст.	
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	наблюденное	вычисленное	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	наблюденное	вычисленное
20	293,2	—	0,069	335,5	608,7	571	572,9
150	423,2	—	0,17	344	617,2	760	753,4
236	509,2	14,7	15,45	345	618,2	770,5	768,1
255	528,2	35	34,7	345,5	618,7	788	775,7
262	535,2	44	45,4	346	619,2	800	798,9
276	549,2	80	79,8	348	621,2	872	847,1
285	558,2	108	109,3	348,2	621,7	880	861,3
293	566,2	141	148,1	352	625,2	970	941,5
305,5	578,7	223	228,7	353	626,2	1010	980,1
319	592,2	340,5	348,5	400	673,2	—	3430
326	599,2	424	434,6	500	773,2	—	29465
329	602,2	458	478,1	600	873,2	—	95270

На основании своих экспериментальных данных Андрусов составил уравнение, по Нернсту:

$$\lg P = -\frac{21500}{4,571 T} + 1,75 \lg T - \frac{0,0034354}{4,571} T + 6,08081,$$

которое дает хорошее совпадение с экспериментальными данными при повышенных давлениях; отклонения при низких давлениях значительны.

Величина $\bar{Q}_p = 21500$ кал достаточно хорошо согласуется с термодинамическими данными.

Лерман и Спир [195] нашли экспериментально $P = 1$ ат при 375°C .

Келли и Андерсон [190] приводят следующие данные по давлению диссоциации CdCO_3 :

P, ат	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,25	0,5	1,0	10
T, $^\circ\text{K}$	415	452	495	549	574	595	617	710

Шаргородский и Шор [196] методом термографии нашли, что CdCO_3 разлагается непрерывно с эндотермическим эффектом в пределах $385-430^\circ\text{C}$.

§ 40. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Восстановление CdO водородом

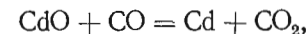
Мюллер [197] определил температуру начала восстановления $250-260^\circ\text{C}$, Глазер [198] — 282°C и Джон [199] 280°C . По Глазеру, восстановление при $290-300^\circ\text{C}$ заканчивается полностью в течение 3 ч. Кинетика реакции восстановления имеет два периода: инкубационный и индукционный. Инкубационный период тем больше, чем ниже температура восстановления. В индукционном периоде скорость восстановления достигает максимума.

Более детально кинетику реакции восстановления порошкообразного CdO водородом изучали Фишбек и Шнейдт [200] методом пропускания водорода над навеской CdO , помещенной в электрической печи.

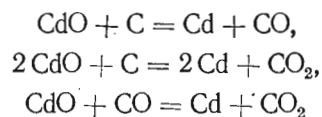
Авторы подсчитали теплоту активации и нашли, что она для реакции $\text{CdO} + \text{H}_2$ равняется $+25700$ кал, в то же время теплота реакции отрицательна (-7350 кал).

Восстановление CdO окисью углерода

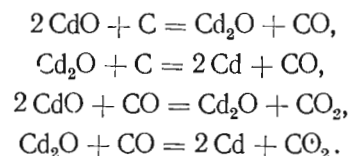
Реакцию восстановления CdO окисью углерода



где $K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$, изучал качественно Бризли [201] и нашел, что вначале образуется Cd_2O , так что процесс восстановления CdO до металла можно представить проходящим через следующие стадии: $CdO \rightarrow Cd_2O \rightarrow Cd$. Одного мнения по вопросу восстановления CdO углеродом до Cd не имеется; на основании имеющихся данных реакции восстановления можно изобразить следующими уравнениями:



или



Кинетику реакции $CdO + CO = Cd + CO_2$ изучали Фишбек и Шнейдт по вышеописанному способу (см. реакцию $CdO + H_2$) и нашли, что теплота активации равна 25500 кал, а теплота реакции 2800 кал.

Реакция CdO с серой

Кинетику реакции $2CdO + 3S = 2CdS + SO_2$ изучали Фишбек и Шнейдт по вышеописанному способу (см. реакцию $CdO + H_2$).

Авторы подсчитали теплоту активации и нашли, что она для $CdO + S$ равняется 20500 кал, а теплота реакции 7500 кал.

Восстановление CdO углеродом

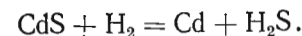
Дельц и Грауман [202] исследовали реакцию восстановления CdO углем, получаемым из сахара, и установили, что она идет при 530—620°С сначала медленно, а затем скорость ее быстро возрастает. Джонсон [203] для разного сорта углей нашел следующие температуры начала восстановления (°С):

Древесный уголь, обожженный при:	
600°С	767
1100°С	772
Кокс	813
Ачесоновский графит	849

Таманн и Зворыкин [204] изучали динамику восстановления CdO углеродом методом термического анализа и установили, что восстановление происходит между 475 и 625°С (остановка на кривой нагревания и охлаждения). Качественно они установили, что при 475°С в смеси нельзя обнаружить металлического кадмия, а при 625°С стенки прибора покрываются налетом металлического кадмия.

Восстановление CdS водородом

Реакция восстановления CdS водородом протекает по уравнению



Константа равновесия выражается формулой $K_p = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$.

Реакция восстановления CdS водородом изучена Брицке и Капустинским [205] динамическим методом. При экстраполяции на нулевую скорость получены результаты, приведенные в табл. 409.

Таблица 409
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ $CdS + H_2 = Cd + H_2S$, ПО [205]

Температура		Экспериментальная K_p	Вычисленная K_p
°С	°К		
521,8	795	$0,29 \cdot 10^{-4}$	$0,03 \cdot 10^{-4}$
625,8	899	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,24 \cdot 10^{-4}$
730,8	1004	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$
835,8	1109	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$
1045,8	1319	$6,36 \cdot 10^{-4}$	$18,2 \cdot 10^{-4}$
1151,8	1425	$18,2 \cdot 10^{-4}$	$36,6 \cdot 10^{-4}$

Брицке и Капустинский произвели подсчет по упрощенному уравнению Нернста:

$$\lg K = -\frac{Q}{4,571 T} + \Sigma n \lg T + \Sigma ni$$

и получили значения вычисленной K_p (см. табл. 409), несколько отличные от экспериментальных при высоких температурах. Это они объясняют тем, что при высоких температурах (выше температуры кипения кадмия) $\Sigma n = 0$, а при этом обычно отклонения величин по упрощенному уравнению Нернста от экспериментальных велики. Они нашли тепловой эффект реакции, равным 19000 кал, что сильно отличается от найденного термодинамически (34000 кал).

Окисление CdS

Бобиньи [206] показал, что CdS на воздухе при 450—480° С почти не окисляется. По Ричардсону [207]), окисление CdS в сульфат начинается при 550—600° С, а в сухом воздухе при указанных условиях изменения CdS им не установлено.

Реакция CdS с CdO

Окунев, Кириянов и Сергин [208] изучали условия равновесия при взаимодействии сульфида кадмия с окисью кадмия.

В табл. 410 приведены расчетные, а в табл. 411 экспериментальные данные об условиях равновесия в системе

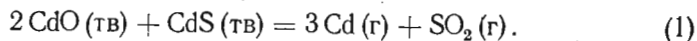


Таблица 410

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА, КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И РАВНОВЕСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ P_{Cd} ДЛЯ РЕАКЦИИ (1), ПО РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ [208]

$t, ^\circ\text{C}$	ΔZ_T^0 кал/моль	$\lg K_p$	K_p	$P_{\text{Cd}}, \text{ ат}$
700	40212	-9,033	$9,18 \cdot 10^{-10}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$
800	27749	-5,653	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$5,08 \cdot 10^{-2}$
900	15378	-2,865	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-1}$
1000	3092	-0,531	$2,94 \cdot 10^{-1}$	$9,70 \cdot 10^{-1}$

Таблица 411

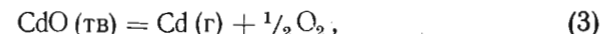
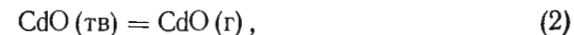
ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА, КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И РАВНОВЕСНЫХ ЗНАЧЕНИЙ P_{Cd} РЕАКЦИИ (1) ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ [208]

$t, ^\circ\text{C}$	ΔZ_T^0 кал/моль	$\lg K_p$	K_p	$P_{\text{Cd}}, \text{ ат}$
700	39703	-8,925	$1,19 \cdot 10^{-9}$	$7,72 \cdot 10^{-3}$
760	32816	-6,785	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$
850	21220	-4,130	$7,61 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$
940	11192	-2,040	$9,48 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-1}$

Условия равновесия экспериментально изучались по методу потока нейтрального газа над реакционной смесью химически

чистых кристаллических CdO и CdS, взятых в стехиометрическом отношении.

При расчете величин ΔZ_T^0 и K_p было учтено влияние следующих процессов:



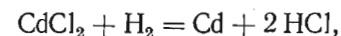
Поскольку ясно, что процессы (2) и (3) имеют незначительное влияние на основной процесс (1) по сравнению с (4) и (5), то была произведена оценка влияния лишь этих двух последних [142]. Оказалось, что выход продуктов по побочным процессам невелик и находится в пределах ошибки экспериментов, поэтому их влиянием можно пренебречь.

Изменение энтальпии системы при 298° К, рассчитанное из экспериментальных данных, оказалось равным 162400 кал/моль против 168200 кал/моль, согласно калориметрическим измерениям. Экспериментальные данные удовлетворительно выражаются уравнениями:

$$\Delta Z_T^0 = 159350 - 122,83 T, \quad \lg K_p = -35413 T^{-1} + 27,45.$$

Восстановление CdCl₂ водородом

Бекетов, Рыбалкин [209] и Бертелло [210] в согласии между собой нашли температуру восстановления CdCl₂ равной 440° С. Реакция восстановления протекает по уравнению

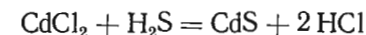


$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}}.$$

Еллинек и Улот [211] изучили эту реакцию динамическим методом, подходя к равновесию со стороны водорода и определяя константу при нулевой скорости методом экстраполяции. При 550° С они получили значение константы равновесия, равное 5,7.

Реакция CdCl₂ с сероводородом

Еллинек и Подъяски [212] изучили реакцию



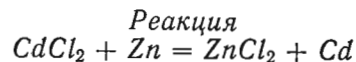
динамическим методом, подходя к равновесию с обеих сторон и определяя константу при нулевой скорости методом экстраполяции.

Таблица 412

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ
С СЕРОВОДОРОДОМ, ПО [212]

Температура		lg K _p экспери- ментально
°С	°К	
232	505,2	0,169
274	547,2	0,499
321	594,2	1,138
352	625,2	1,510

ции, получая при этом совпадение констант до 2%. Результаты их исследований приведены в табл. 412.



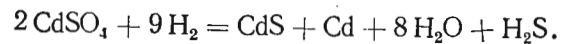
Данная система была изучена Елагиной и Палкиным [213] методом термического анализа, т. е. записью кривых охлаждения полученных солевых и металлических сплавов на пирометре Н. С. Курнакова. Они установили, что реакция

взаимодействия $CdCl_2$ с Zn начинается при температуре 370—390°С, т. е. ниже температур плавления и хлористого кадмия и металлического цинка. С повышением температуры до точки плавления $CdCl_2$ реакция замедлялась, причем кадмий частично растворялся в образующемся хлористом кадмии. Очевидно, при повышении температуры увеличивается растворимость кадмия в $CdCl_2$ за счет образования $CdCl$, что могло препятствовать реакции $CdCl_2$ с цинком. Поэтому в качестве исходной соли использовали эвтектическую смесь с 60% (мол.) $CdCl_2$ и 40% (мол.) $NaCl$, которая плавится при 417°С. В этом случае при 420°С реакция вытеснения кадмия проходила практически полностью.

Авторы показали, что при 380°С химическое взаимодействие в расплаве $ZnCl_2 + Cd$ не происходит. Исходя из этого, система $CdCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Cd$ рассматривается как система (практически) крайнего типа со стабильной диагональю $ZnCl_2 + Cd$ и характеризуется как реакция вытеснения $CdCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Cd$, идущая необратимо в сторону образования $ZnCl_2$ и Cd .

Восстановление $CdSO_4$ водородом

Шюллер [214] показал, что при красном калении $CdSO_4$ восстанавливается водородом по уравнению



ЛИТЕРАТУРА

К ГЛАВЕ I

1. Jevins, Straumanis. Z. phys. Ch., 1936, 33, 256; 34, 402, 1936. J. appl. Phys., 1949, 20, 726.
2. E. D. Wilson. Proc. Phys. Soc., 1941, 53, 235.
3. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III. Металлургиздат, 1935, стр. 6.
4. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952, 238.
5. D. B. Richards. Transactions of American Ch. Society for Metals, 1942, 30, № 2, 326.
6. O. Kubashewski and E. Evans. Metallurgical thermochemistry. London, 1958.
7. Selected values of chemical thermodynamic properties Circular of the national bureau of standards 500 под ред. Rossini, Wagman and all., 1952.
8. D. R. Stull and G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the Elements, 1956, 12, 37—38.
9. R. Porter, P. Schissel, M. J. Ingrem. J. Ch. Phys., 1955, 23, 339.
10. H. Wartenberg. Z. f. Elektrochemie, 1913, 19, 482.
11. H. G. Greenwood, M. S. B. Fellow. Proc. Roy. Soc., 1909, A82, 396; 1910, A83, 483.
12. E. Baur, K. Brunner. Helv. Ch. Acta, 1934, 17, 958.
13. L. Farkas. Z. Phys., 1931, 70, 733.
14. L. Brewer, A. M. Searcy. J. Amer. Ch. Soc., 1951, 73, 5309.
15. Ю. А. Приселков, Ю. А. Сапожников, А. В. Цепляева. Изв. АН СССР, ОТН, 1959, № 1, 106.
16. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, 1961.
17. W. Nernst, F. Schwerns. Ber. Berl. Acad., 1914, 355.
18. W. Nernst, F. Schwerns. ICTV, 1929, 85.
19. E. Griffiths. Proc. phys. Soc., 1894, 13, 324; Rep. Brit. Ass. Oxford, 1894, 568; Phil. Mag., 1895, 5, 39, 47, 143.
20. W. Nernst, F. Lindemann. Ber. Berl. Acad., 1911, 494.
21. W. Nernst, F. Lindemann. Z. Elch., 1911, 17, 817.
22. C. Jaeger, J. C. Disselhorst. Wiss. Abt. phys. Techn. Riech., 1900, 3, 269.
23. E. Eastman, Q. Williams. J. Amer. Chem. Soc., 1924, 1178, 46, 83.
24. E. Griffiths. ICF, v. 92, 1929.
25. P. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81.
26. J. A. Kok and W. H. Keesom. Physica, 1937, 4, 835.
27. C. G. Maier and C. T. Andersen. J. Ch. Phys., 1934, 2, 513.
28. P. F. Meads. The Absorption of Thermal Energy in the Solid State. The Heat Capacities of Aluminium, Copper, Silver and Lead Ph. D. Thesis University of California, 1932.

29. W. Nernst and F. Shwers. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen Sitzb. König preuss. Akad. Wiss. 1914, 355.
30. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, 89A, 158.
31. V. Koref. Ann. Phys., 1911, 4, 36, 49.
32. U. Behn. Wied. Ann., 1898, 66, 237.
33. T. Richards, F. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 414.
34. W. A. Tilden. Proc. Roy. Soc., 1936, 71, 220; Phil. Trans., 201A, 37, 1903.
35. Kopp. Lieb. Ann. Suppl., 1865, 3, 289.
36. Regnault. Ann. Chem. Phys., 1865, 3, 46, 266.
37. A. Magnus. Ann. Phys., 1910, 4, 31, 597.
38. F. W. Glaser. Met., 1904, 1, 103, 121.
39. Tomlinson. Proc. Roy. Soc., 1885, 38, 494.
40. Naccari. Atti Torino, 1887, 23, 107.
41. Richards. Ch. News, 1892, 65, 97.
42. Bontscheff. Die Abhängigkeit der speriphischen Wärme des festen Aluminiums von der Temperatur. Zürich, 1899.
43. C. H. Shomate, B. F. Naylor. J. Am. Ch. Soc., 1945, 67, 72.
44. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
45. Pionchon. Ann. chim. phys., 1887, 6, 11, 33.
46. H. B. Greenwood. Z. phys. Ch., 1911, 76, 484.
47. Н. С. Лашенко. ЖРФХО, 1914, 46, 311.
48. Roos. Z. anorg. Ch., 1916, 94, 329.
49. Wüst, Meuthen, Dürrer. Fortshunsarb. Ingenier Ver., 204, 1918.
50. I. Awbery, E. Griffiths. Proc. phys. Soc., 1926, 38, 378.
51. S. Umino. Sci. Rep. Tohoku, 1926, 15, 615.
52. W. Oclsen, Moeddel. Mitt. K. W. I. Eisenforschung, 1937, 19, 1.
53. O. Kubaschewski. Z. Electrochem., 1950, 54, 275.
54. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии. т. 1, 1960.
55. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, J. Jaffe. Selected Values of chemical. Thermodynamic properties Washington, 1952.
56. K. E. Wittig. Z. Metallkunde, 1952, 43, 158.
57. T. Richards. J. Frankl. Inst., 1919, 187, 581.
58. K. K. Kelley, U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 383.
59. L. Farkas. Z. Phys., 1931, 70, 733.
60. E. Baur, R. Brunner. Helv. Ch. acta, 1934, 17, 962.
61. R. G. Johnson, D. E. Hudson, W. C. Coldwell, F. H. Spedding, W. R. Savage. J. Ch. Phys., 1956, 25, 917.
62. R. Gewehr. Z. anorg. Ch., 1932, 209, 29.
63. Meething Tabellen Zur Berechnung des gesamten und frein Wärmeinhalts fester Körper. Abhandl. deutsch. Bunsen-Gesellsch., 1919.
64. V. Spitzin. Z. anorg. Ch., 1930, 189, 339.
65. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 1914, 90, 557.
66. Pionchon. Compt. rend., 1892, 115, 162.
67. T. Richards. Ch. News, 1882, 46, 178.
68. Leverrier. Compt. rend., 1892, 114, 907.
69. Lewis. J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, 80.
70. G. W. Eastman. J. Amer. Ch. Soc., 1917, 39, 2554; 1922, 44, 1008.
71. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1932, 350.
72. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., 1936, 394.
73. C. G. Meier, C. T. Anderson. J. Ch. Phys., 1934, 2, 513.
74. P. F. Meads. Ph. D. Thesis-Univ. of Calif., 1932.
75. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
76. Термодинамические свойства индивидуальных веществ под ред. акад. В. П. Глушкова. Изд-во АН СССР, 1962.

77. L. Brewer, A. W. Searcy. Annual Rev. Phys. Ch., 1956, 7, 259.
78. J. Drowart, G. De Maria, R. P. Burns, M. G. Inghram. J. Ch. Phys., 1960, 32, 1366.
79. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1960, 584.
80. A. Lagerqvist, N. E. L. Nilson, R. F. Barrow. Arkiv fys., 1957, 12, 543.
81. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания под ред. В. П. Глушко. Изд-во АН СССР, 1956.
82. В. А. Медведев. ЖФХ, 1958, 32, 1960.
83. R. J. Ackerman, R. J. Thorn. J. Amer. Ch. Soc., 1956, 78.
84. S. W. Sears, L. Navias. J. Ch. Phys., 1959, 30, 1111.
85. J. Drowart, R. P. Burns, G. De Maria, M. G. Inghram. J. Ch. Phys., 1959, 31, 1131.
86. G. De Maria, J. Drowart, M. G. Inghram. J. Ch. Phys., 1959, 30, 318.
87. И. В. Вейц, А. В. Гуревич. ЖФХ, 1956, 108, 659.
88. Л. В. Гурвич, И. В. Вейц. Изв. АН СССР, серия физ., 1958, 22, 673.
89. J. P. Coughlin. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides. U. S. Bur. of Mines Bull 542, Washington, 1954.
90. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических соединений веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.
91. Schröder. Pogg. Ann., 1859, 106, 226.
92. Liversidge. J. Amer. Ch. Soc., 1894, 16, 205—209.
93. Rammelsberg. Hand. d. Kryst., Leipzig; Z. anorg. Ch., 1881, 133, 221.
94. O. Ruff, W. Goebel. Z. anorg. Ch., 1924, 133, 221.
95. L. Puyling, S. Heandricks. J. Amer. Ch. Soc., 1925, 47, 782.
96. L. Payling, S. Herdricks. Z. Kryst., 1926, 64, 303.
97. Zachariasen. Sv. Norske Vid. Akad. Oslo, 1928, 4.
98. W. Biltz, A. Lemke, K. Meisel. Z. anorg. Ch., 1930, 186, 377.
99. O. Ruff, H. Seifferheld. Z. anorg. Ch., 1913, 82, 387.
100. Z. W. Kanolt. Z. anorg. Ch., 1914, 85, 15.
101. H. Wartenberg. Z. anorg. Ch., 1928, 176, 359.
102. O. Ruff, S. Ebert. Z. anorg. Ch., 1929, 180, 218.
103. E. N. Bunting. Bur. Stand. J. Res., 1931, 6, 948.
104. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.
105. L. Brewer. Chemical Reviews, 52, № 1, 1953.
106. O. Ruff, L. Schmidt. Z. anorg. Ch., 1921, 117, 172.
107. O. Ruff, Ch. Ztg., 1921, 45, 523.
108. O. Ruff, M. Konschak. Z. Elek., 1926, 32, 515.
109. S. Parks, K. K. Kelley. J. Phys. Ch., 1926, 30, 47—50.
110. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 13, 59.
111. A. B. Newman, G. G. Brown. Ind. Eng. Ch., 1930, 22, 998.
112. W. Roth, W. Bertram. Ind. Eng. Ch., 1930, 22, 998.
113. W. Roth, W. Bertram. Z. Eleh., 1929, 35, 304.
114. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 13, 60, 62.
115. Nilson. Peterson. Ber., 13, 1461. Compt. rend., 1880, 21, 233.
116. Regnault. Ann. Chem. Phys., 1841, 3, 1, 145, 174.
117. Joly. Proc. Roy. Soc., 1887, 41, 250.
118. W. A. Tilden. J. Ch. Soc., 1905, 87, 551.
119. N. A. Kolossovsky, Skoulski. Bull. Soc. Ch., 1930, 4, 47, 140.
120. G. B. Wilkes. J. Amer. Ceramic. Soc., 1932, 15, 76.
121. H. Wartenberg, G. Witzel. Z. Eleh., 1919, 25, 211.
122. H. E. Gronow, H. E. Schwiete. Z. anorg. Ch., 1933, 216, 187.
123. H. Esser, R. Averdick, W. Grass. Arch. f. Eisenhüttenw., 6, 1933.

124. G. D. Treadwell, L. Terebesi. *Helvetia Ch. Acta* XVI, 1934.
 125. T. Richards. *Metallurg. Berechnungen*, 49, 1897.
 126. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1948, 434.
 127. F. Simon, R. C. Swain. *Z. phys. Ch.*, 1935, 28, 189.
 128. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 477, 1950.
 129. E. C. Kerr, H. L. Johnston and N. C. Hallett. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1950, 72, 4740.
 130. D. C. Ginnings, G. T. Furukawa. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1953, 75, 522.
 131. Thomsen. *J. prakt. Ch.*, 1875, 2, 11, 255.
 132. M. Berthelot. *Ann. Ch. Phys.*, 1878, 5, 15, 185.
 133. M. Berthelot. *Ann. Ch. Phys.*, 1901, 7, 22, 482.
 134. I. B. Baille, C. Fery. *Ann. Ch. Phys.*, 1889, 6, 17, 246.
 135. T. Richards. *J. Frankl. Inst.*, 1895, 139, 295.
 136. J. E. Moose, S. W. Parr. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1924, 46, 2660.
 137. W. Roth, D. Mullr. *Z. phys. Ch.*, 1929, 144A, 257.
 138. W. Roth. *Helvetia chimica Acta* XVI, 922, 1934.
 139. W. Fisher. *Verh. deut. phys. Ges.*, 1919, 21, 539.
 140. W. G. Mixer. *Amer. J. Sci.*, 1890, 39, 295.
 141. A. Meichsner, W. Roth. *Z. Elch.*, 1934, 40, 19.
 142. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, New York, 1936.
 143. W. Lange. *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde*, 1949.
 144. H. Ulich. *Chem. Thermodynamik*, 1930, 142.
 145. P. Drossbach. *Z. Elch.*, 1830, 36, 179.
 146. M. de Kay Thompson. *The total and free energies of formation of the oxides of the thirty-two metales*, New York, City, 1942.
 147. L. Terebesi. *Helv. chim. Acta*, 1934, A17, 804.
 148. R. Brunner. *Z. Elektrochem.*, 1932, 38, 55.
 149. E. Baur, R. Brunner. *Z. Elektrochem.*, 1934, 40, 154.
 150. W. A. Roth, U. Wolf, O. Fritz. *Z. Elektrochem.*, 1940, 46, 42.
 151. W. A. Roth, G. Wirths, H. Berendt. *Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 264.
 152. P. E. Snyder, H. Seltz. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1945, 67, 683.
 153. C. E. Holley, E. J. Huber. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1951, 73, 5577.
 154. A. Schneider, G. Catto. *Z. anorg. und allgem. Ch.*, 1954, 277, 41.
 155. A. D. Mah. *J. Phys. Ch.*, 1957, 61, 1572.
 156. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. *Термические константы неорганических веществ*. Изд-во АН СССР, 1949.
 157. J. Flahaut. *Comptes rendus*, 1951, 232, № 4, 334, № 23, 2100.
 158. Mourlot. *Ann. Ch. Phys.*, 1899, 7, 17, 510.
 159. W. Biltz, F. Caspari. *Z. anorg. Ch.*, 1911, 71, 191.
 160. C. R. Picon. *Bull. Soc. Ch.*, 1910, 4, 45.
 161. M. Berthelot. *Thermochemie*, 1897, 2, 330.
 162. А. Ф. Капустинский, Ю. М. Голутвин. *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 1951, 192.
 163. И. А. Коршунов. *ЖФХ*, 1939, т. XIII, № 5, стр. 703.
 164. M. Heise, K. Wieland. *Helv. chim. Acta*, 1951, 34, 2182.
 165. L. M. Foster, A. S. Russel, C. N. Cochran. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1950, 72, 2580.
 166. J. S. Gordon. *Amer. Rocket. Soc. J.*, 1959, 29, 455.
 167. R. L. Altman. *J. Ch. Phys.*, 1959, 31, 1035.
 168. P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent, D. L. Levi. *Disc. Faraday Soc.*, 1948, № 4, 206.

169. R. Heimgartner. *Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.*, 1952, 18, 241.
 170. E. Müscher. *Helv. phys. Acta*, 1935, 8, 279.
 171. E. Müscher. *Helv. phys. Acta*, 1936, 9, 693.
 172. Landolt-Börnstein. *Phys.-Chem. Tabellen* 6 Aufl., 1, 4, 1955.
 173. W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 115, 241.
 174. W. Biltz, W. Wein. *Z. anorg. Ch.*, 1922, 121, 260.
 175. W. Biltz, A. Voigt. *Z. anorg. Ch.*, 1933, 121, 39.
 176. W. Biltz, E. Kenneke. *Z. anorg. Ch.*, 1925, 147, 186.
 177. J. D'Ans, E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* Berlin, Springer Verlag, 1943.
 178. R. Fichte. *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride*, Berlin, 1953.
 179. Д. П. Стэлл. *Таблицы давления пара индивидуальных веществ*. ИЛ, 1949.
 180. G. D. Treadwell and L. Terebesi. *Helv. chim. Acta*, 1932, 15, 1053.
 181. W. Fischer, O. Rahlfs. *Z. anorg. Ch.*, 1932, 205, 24, 26.
 182. Friedel, Crafts. *Compt. rend.*, 1887, 106, 1764.
 183. *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials thermodynamics* 1950 Ed. Quell.
 184. U. S. Maier. *Bur. Min. Techn. Pap.*, 1929, 360, 54.
 185. W. Fischer, O. Rahlfs, B. Benze. *Z. anorg. u. allgem. Ch.*, 1932, 205, 1.
 186. A. Smits, I. Z. Meyering. *Z. Phys. Ch.*, 1938, 41, 98.
 187. M. E. Baud. *J. phys. théor.*, 1903, 4, 2, 571.
 188. H. Villa. *J. Soc. Ch., Ind.*, 1950, 59.
 189. W. Fischer. *Z. anorg. Ch.*, 1931, 200, 340.
 190. A. Smits, J. Meyering, M. Kammermans. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1932, 35, 196.
 191. W. Fischer, O. Rahlfs. *Z. anorg. Allgem. Ch.*, 1932, 205, 37.
 192. T. W. Richards, A. W. Rowe, L. L. Burges. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1910, 32, 431, 1176.
 193. W. Klemm, V. Tanke. *Z. anorg. Ch.*, 1931, 200, 364.
 194. W. A. Roth, A. Büchner. *Z. Elektrochem.*, 1934, 40, 87.
 195. P. Sabotier. *Bull. Soc.*, 1889, 1, 88.
 196. M. E. Baud. *Ann. chim. phys.*, 8, 1, 8, 1904; *Compt. rend.*, 1901, 132, 553.
 197. В. А. Плотников, С. И. Якубсон. *Зап. Инст. Хим. АН УССР*, 1937, 4, 3.
 198. W. Fischer, R. Gever. *Z. anorg. Ch.*, 1932, 209, 28.
 199. G. Canneri, A. Rossi. *Gazz. chim. ital.*, 1932, 62, 202.
 200. F. E. Joung. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1944, 66, 777.
 201. W. Biltz, G. Hohnst. *Z. anorg. Ch.*, 1922, 121, 1.
 202. F. E. Joung. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1945, 67, 237.
 203. H. Simonsen. *Z. Electrochem.*, 1951, 55, 327.
 204. I. P. Coughlin. *J. Phys. Ch.*, 1958, 62, 419.
 205. I. P. Coughlin. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1956, 78, 5479.
 206. W. Klemm, H. Jacobi. *Z. anorg. Ch.*, 1932, 207, 186.
 207. W. P. Witt, R. F. Borrow. *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 730.
 208. I. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, № 4, 1950.
 209. Н. С. Лашенко. *Металлург*, 1935, 11, 85.
 210. C. J. O'Brien and K. K. Kelley. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1957, 79, 5616.
 211. R. F. Porter. *J. Ch. Phys.*, 1960, 33, 951.

212. А. Ю. Баймаков. Труды Ленинградского политехнического института, № 188, 1957, Металлургиядат, 156.
 213. С. А. Семенович. Труды ВАМИ, 14, 1960, 113.
 214. F. W. Clarke. Const. of Nature, 1, 1873—1888.
 215. W. Biltz, O. Rahlfs. Z. anorg. Ch., 1927, 166, 374.
 216. A. Ferrari. Scherillo Gazz. chim. ital., 1929, 59, 997.
 217. P. P. Fedotieff, V. P. Iljinsky. Z. anorg. Ch., 1913, 80, 113.
 218. H. A. Pushin, A. A. Baikoff. Z. anorg. Ch., 1913, 81, 347.
 219. R. E. Porter, E. E. Zeller. J. Ch. Phys., 1960, 33, 858.
 220. Olbrich. Dissertation, Breslau, 1928, 31.
 221. И. И. Нарышкин. ЖФХ, 1939, 13, 528.
 222. А. М. Евсеев, Г. В. Пожарская, Я. И. Герасимов, А. Н. Несмеянов. ЖНХ, 1959, 4, 2196.
 223. O. Ruff, L. Le Boucher. Z. anorg. Ch., 1934, 219, 376.
 224. O. Ruff. Z. angew. Ch., 1928, 41, 738.
 225. L. Brewer. Natl. Nuclear. Sci. Ser. Div. IV, 19B, 193.
 226. E. King. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 2056.
 227. I. W. Mellor. A. Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Ch., V, 1924, 301.
 228. Gmelin. Handbuch der Anorg. Ch., 8, 1924.
 229. C. H. Schomate. Ind. Eng. Ch., 1944, 36, 910.
 230. L. Wöhler. Plüddemann, Wöller. Ber., 1908, 41, 703—717.
 231. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
 232. Warren. Ch. News, 1894, 70, 102.
 233. E. Newbery, Pring. Proc. Roy. Soc., 1916, A92, 285.
 234. W. Krings, H. Kempkens. Z. anorg. Ch., 1920, 183, 235.
 235. M. Fraenkel. Z. Elch., 1913, 19, 362.
 236. G. D. Treadwell, L. Terebesi. Helv. Ch. Acta, 1933, XVI, 923.
 237. K. K. Kelley. Contributions to the Data on theoretical Metallurgy U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 371.
 238. Houdard. Compt. rend., 1907, 144, 802.
 239. J. Milbauer, J. Tuček. Ch. Ztg., 1926, 50, 325.
 240. M. Z. Boswoll, R. R. Mc. Langhbin. Canadian J. Res., 1924, I, 401.
 241. M. E. Baud. Compt. rend., 1905, 140, 1688.
 242. P. Weisz. Erzmetall, 1950, 3, 241.
 243. Moissan. Ann. Ch. phys., 1891, 6, 24, 266.
 244. В. В. Спицын и О. И. Гвоздева. Хлорирование окислов и природных соединений. Институт прикладной минералогии, 1931.
 245. Chauvenet Compt. rend., 1911, 152, 87.

К ГЛАВЕ II

1. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиядат, 1952, 12.
 2. A. Taylor. X-Ray Metallography, 1961.
 3. Landolt—Börnstein. 6 Auflage, 1955, I, 4.
 4. T. I. Poppe, F. M. Jaeger Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 1935, 38, 822.
 5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Lewine, I. Iaffe. Selected Values of chemical thermodynamic properties, 1952.
 6. J. A. Bottema, Gaeger F. M. Proc. Koninkl. Nedecland Akad. Wetenschap, 1932, 35, 916.
 7. E. Cohen, J. C. vander Bosch. Там же, 17, 645, 1914.
 8. Pebal. Ann. Physik, 1887, 31, 925.
 9. D. R. Stull and G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the Elements, 1956.

10. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
 11. Э. В. Бридке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
 12. O. Kubaschewski, E. Evans. Thermochemistru in Metallurgy, 1958.
 13. K. K. Kelley. Bureau of Mines Bulletin, 1936, 393.
 14. K. K. Kelley. Bureau of Mines Bulletin, 1935, 383.
 15. Barus. Phil. Mag., 1890, 51, 29, 141—57.
 16. H. B. Greenwood. Proc. Roy. Soc. (London), 1909, A82, 396, 408.
 17. W. Leitgeb. Z. anorg. allgem. Ch., 1931, 202, 305—24.
 18. O. Ruff, B. Bergdahl. Z. anorg. Ch., 1919, 106, 76—94.
 19. K. Winkler. Diss. Munhen, 1917.
 20. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961, 387.
 21. H. Greenwood, J. Fellow. Proc. Roy. Soc., 1909, A82, 396; 1910, A83, 483.
 22. Jellinek, Wannov. Z. f. Electrochem., 1935, 41, 346.
 23. K. Niwa, M. Yosiyama. J. Ch. Soc. Japan, 1940, 61, 1055.
 24. А. Н. Несмеянов, В. З. Иофа. ДАН СССР, 1954, 98, 993.
 25. А. Н. Несмеянов, В. З. Иофа, А. А. Стрельникова, В. Г. Фирсов. ЖФХ, 1956, 30, 1950.
 26. W. Mott. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1918, 34, 255.
 27. Meyer. Biltz. Ber., 1889, 22, 275.
 28. J. A. Van Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 105.
 29. H. L. Johnston. Ind. Eng. Ch., 1927, 167, 345.
 30. W. Oelsen, O. Oelsen, D. Thiel. Z. Metallkunde, 1955, 44, 555.
 31. F. E. Wittig. Z. Electrochem., 1950, 54, 288.
 32. Kelley, K. K. U. S. Bur. Min. Bull., 1950, 477.
 33. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
 34. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, 89, 158.
 35. C. T. Anderson. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 7, 2716.
 36. F. Simon, F. Ruhemann. Z. Phys. Ch., 1927, 129, 335.
 37. R. Günther. Ann. Phys., 1920, 4, 63, 476.
 38. R. Ewald. Ann. Phys., 1914, 4, 44, 1213.
 39. Lorenz, Wied. Ann., 1881, 13, 422.
 40. G. Gaede. Phys. Z., 1902, 4, 105.
 41. G. N. Lewis. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 1184.
 42. S. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1926, 15, 597.
 43. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81.
 44. U. Behn. Ann. Phys., 1900, 3, 5, 547.
 45. H. Schimpff. Z. Phys. Ch., 1910, 71, 257.
 46. T. Richards, F. Jackson. Z. Phys. Ch., 1910, 70, 414.
 47. Laborde. J. Phys., 1896, 3, 5, 547.
 48. John Vier. Nat. Gez. Zürich., 1908, 53, 186.
 49. Bède. Mem. Cour. Sav. Acad., 1856, 27, 1.
 50. Bunsen. Pogg. Ann., 1870, 141, 1.
 51. Kopp, Lieb. Ann. Spb., 1865, 3, 289.
 52. Regnault. Ann. Ch. Phys., 1840, 2, 3, 289.
 53. Naccari. Atti. Acad. Torino, 1887, 88, 23, 107.
 54. Linna. Soc. Fenn. Comm., 1922, 2, 10, 13.
 55. A. Watanabe. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1933, 22, 303.
 56. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1934, 371.
 57. J. H. Abery, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc. (London), 1926, 38, 378.
 58. F. Wüst, A. Meuthen, R. Durrer. Forsch. Arb. Ver. deut. Ing., 1918, 204.

59. Laudolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, 1923, 1; 313—331, 334—365, 525—586.
60. F. M. Jaeger and J. A. Bottema. Rec. trav. chim., 1933, 52, 89.
61. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1960, 584.
62. J. A. Bottema, F. M. Jaeger. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1932, 35, 916.
63. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, 1950, 658.
64. F. M. Jaeger, T. I. Poppema. Rec. trav. chim., 1936, 55, 492.
65. H. G. Kolsky, R. M. Gilmer and P. W. Gilles. Los Alamos Scientific Laboratory, 1957, La—2110, 138.
66. Richards. Chem. News, 1827, 75, 278.
67. Н. С. Лашенко. ЖРФХО, 1914, 46, 311.
68. J. Tate. Dissert., 1914, 42.
69. H. L. Johnston. Eng. Ch., 1917, 9, 873.
70. F. S. Mortimer. J. Amer. Ch. Soc., 1920, 44, 1431.
71. K. K. Kelley, K. G. King. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
72. E. Kordes. Z. anorg. Ch., 1927, 106, 67.
73. B. Bruzs. J. Phys., 1927, 31, 681.
74. W. Desorbo. The Low Temperature Specific Heat of Antimony, Acta Met., 1953, 1, 503.
75. Faraday. Phil. Trans., 1834, 124, 77.
76. Unger. Arch. Pharm., 1871, 2, 147, 199.
77. P. Bosek. J. Ch. Soc., 1895, 67, 516.
78. B. Brauner. J. Ch. Soc., 1895, 67, 540.
79. F. Kurchhof. Z. anorg. Ch., 1920, 112, 67; 114, 266.
80. Z. M. Currie. J. phys. Chem., 1926, 30, 205.
81. Wilm. Z. anal. Ch., 1891, 30, 444.
82. Heffter. Pogg. Ann., 1852, 86, 421.
83. Pagenstecher. Trommsdorffes Journ., 1819, 3, 391.
84. Neumann. Pogg. Ann., 1831, 23, 1.
85. Karsten. Schw. J., 1832, 65, 395.
86. Von Fuchs. Pogg. Ann.; 1943, 31, 578.
87. Rose. Pogg. Ann., 1853, 89, 123.
88. Schröder. Ber., 1874, 7, 898.
89. Cooke. Ch. News, 1880, 44, 221.
90. Ditte. Compt. Rend., 1886, 102, 204.
91. Clarke. Table Spec. Grav., 1888, 102, 204.
92. M. Chretien, R. J. Guinchant. Compt. rend., 1904—1910, 142, 708.
93. Zani. Bull. Acad. Belg., 1909, 1169.
94. A. Merz. Über das Verhalten, 1905.
95. C. Zenghelis. Z. phys. Ch., 1904, 50, 219.
96. J. Joly. Phil. Mag., 1914, 6, 27, 1.
97. Guszak. Proc. Roy. Ir. Ac., 1897, 3, 4, 899.
98. E. Friedrich. Met., 1909, 6, 173.
99. F. M. Jaeger, H. S. Klooster. Z. anorg. Ch., 1912, 78, 245.
100. E. Quercigh. Rend. Linc., 1912, 5, 21.
101. H. Pelabon. Compt. rend., 1913, 156, 705.
102. Bôrgström. Oversigt, Finska, 1915, 57, 24.
103. Takahashi. Mem. Coll. Sci. Kyoto, 1919, 4, 47.
104. К. Конно. Mem. Coll. Sci. Kyoto, 1919, 4, 51.
105. Э. В. Брицке, М. В. Зайцев. Минеральное сырье, 1930, V, 828.
106. Б. К. Веселовский. ЖПХ, 1942, 15, 422.
107. H. Pelabon. Compt. rend., 1903, 137, 920.
108. E. Quercigh. Atti Akad. Linc., 5, 21, 1912.
109. Э. В. Брицке, М. В. Зайцев. Минеральное сырье, 1930, V, 816.

110. H. Lehmann. Met. Erz., 1936, 33, 354; H. Paweck, R. Krause. Met. Erz., 1937, 34, 391.
111. M. Chretien, R. J. Guinchant. Compt. rend., 1906, 142, 708.
112. V. Regnault. Ann. Chim. phys., 1836, 2, 62, 383.
113. V. Regnault. Poggendorf's Ann., 1841, 53, 60, 243.
114. V. Regnault. Poggendorf's Ann., 1844, 62, 50.
115. A. S. Russel. Phys. Z., 1912, 12, 59.
116. Neumann. Цит. по Корр. Lieb. Ann. Supplement, 1864/65, 3, 292.
117. De la Rive, Marcet. Bull. Univ., Genève, 1840, 28, 36; Pogg. Ann., 1841, 52, 141.
118. R. Berthelot. Ann. Ch. phys., 1887, 10, 136; Compt. rend., 1904, 139, 97.
119. M. Chretien, R. J. Guinchant. Compt. rend., 1904, 139, 51, 288.
120. А. Н. Крестовников, М. С. Вендрих, Е. И. Фейгина. Сб. научных трудов Московского института цветных металлов и золота, № 26, 1957, 254.
121. R. Berthelot. Ann. Ch. phys., 1887, 10, 123.
122. H. Pelabon. Ann. Ch. phys., 1902, 25, 365.
123. K. Jellinek, J. Zakowski. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 1.
124. R. Guinchant, M. Chretien. Compt. rend., 1884, 98, 303, 512.
125. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. ЖРФХО, 1930, 62, 10.
126. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
127. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, Julius Springer, 1923, 2, 1409, 1494—1571.
128. Jellinek, Zakoswky. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 1—53.
129. E. Britzke, A. Kapustinsky. Z. anorg. Ch., 1930, 194, 334.
130. Berzelius. Schweig. Journ., 1812, 6, 144; 1818, 22, 69.
131. A. Simon, E. Thaler. Z. anorg. Ch., 1927, 161, 113.
132. Carnelley, Waker. J. Ch. Soc., 1888, 53, 86.
133. U. Dehlinger. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 41.
134. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, 1950, 658.
135. Mohs. Grund Miner, 1824, 2, 169.
136. Boullay. Ann. Ch. phys., 1832, 2, 43, 266.
137. Karsten. Schw. J., 1832, 65, 391.
138. Breithaupt, Vallständ. Charakt. d. Miner., 1832.
139. Playfair, Joule. Men. chem. Soc., 1846, 3, 83.
140. Senarmont. Ann. Ch. phys., 1851, 3, 31, 504.
141. Terreil. Compt. rend., 1866, 62, 302.
142. Rammelsberg. Handb. Krist. phys. Ch., 1881.
143. Lovisati. Atti. Acad. Linc., 1900, 5, 9, 336.
144. H. Spenser. Min. Mag., 1907, 14, 308.
145. A. Simon. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 38.
146. W. B. Hincke. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 10, 3869.
147. G. Tamman, H. Kalsing. Z. anorg. Ch., 1925, 149, 78.
148. W. B. Hincke. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 10, 3876.
149. Mett. Trans. Amer. El. Soc., 1918, 34, 255.
150. Baxter, Hickey, Holmes. J. Amer. Ch. Soc., 1907, 29, 127—196.
151. Vanbigny. Comp. rend., 1897, 124, 499.
152. W. Biltz. Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1908, 293.
153. Guntz. Ann. Ch. phys., 1884, 6, 3, 5.
154. C. G. Meier. U. S. Bur. Min. Bull. Berkley, Calif, 1907.
155. E. J. Roberts, F. Fenwick. J. Amer. Ch. Soc., 1928, 50, 2125.
156. R. Winkler. Atomgew. d. Antimons, 1917.
157. Neumann. Pogg. Ann., 1865, 126, 123.
158. Regnault. Ann. Ch. phys., 1841, 3, 1, 129.
159. C. T. Anderson. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 7, 2717.

160. Thomsem. Therm. Unters, 1882, 2, 329.
 161. Ditte, Metzner. Nachr. Gött. Ges., 1892, 115, 936.
 162. W. Biltz. Nachr. Gött. Ges., 1908, 298.
 163. W. Mixter. Amer. Journ. Sci., 1909, 4, 28, 103.
 164. A. Simon, E. Thaler. Z. anorg. Ch., 1927, 162, 153.
 165. Guntz. Compt. rend., 1884, 98, 303, 572.
 166. Dulong. Compt. rend., 1838, 7, 871.
 167. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III, 1934.
 168. A. Watanabe. Sci. Papers. Inst. Phy. Chem. Res., 1929, 8, 973.
 111; Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1922, 22, 407.
 169. R. Schuhmann. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 52.
 170. Karsten, Schw. J., 1832, 65, 394.
 171. Dufrenoy. Traits de mineral, 1845, 2, 655.
 172. Playfair. Jouis. Mem. Ch. Soc., 1845, 2, 401.
 173. U. Dehlinger, R. Glocker. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 45.
 174. W. Biltz. Z. phys. Ch., 1896, 19, 385.
 175. Dexter. Pogg. Ann., 1857, 160, 564.
 176. A. Simon. Z. anorg. Ch., 1927, 165, 31.
 177. W. G. Mixter. J. Amer. Sci., 1925, 4, 28, 103.
 178. S. Simon, E. Thaler. Z. anorg. Ch., 1927, 161, 113.
 179. W. Biltz, K. Jeep. Z. anorg. Ch., 1927, 162, 32.
 180. W. Biltz, A. Sapper. Z. anorg. Ch., 1931, 203, 277.
 181. E. Cohen, T. Strengers. Z. phys. Ch., 1905, 52, 164.
 182. Cooke. Proc. Amer. Acad., 1878, 13, 1, 72.
 183. Kopp. Lieb. Ann., 1855, 95, 348.
 184. F. M. Jaeger. Z. anorg. Ch., 1917, 101, 1.
 185. Z. Klemensiewicz. Bull. Acad. Crac., 1908, 485.
 186. S. Sugden. J. Chem. Soc., 1927, 1193.
 187. Bernardis, Capitaine, Cooke. J. Pharm. Ch., 1839, 3, 25.
 188. Thorpe. Chem. Zbl., 1910, 11, 1024.
 189. Tolloczko. Z. phys. Ch., 1899, 30, 707.
 190. A. H. Aten. Z. phys. Ch., 1910, 68, 39.
 191. E. K. Rideal. Phil. Mag., 6, 1921, 46, 156.
 192. J. Kendall, E. D. Crittenden, H. K. Miller. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 983.
 193. R. Lorenz, W. Herz. Z. anorg. Ch., 1925, 147, 135.
 194. J. Kendall, E. D. Crittenden, H. K. Miller. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 5, 963.
 195. C. G. Maier. Bureau of Mines, Techn. Papen, 1925, 360.
 196. J. V. Braune, E. Tiede. Z. anorg. Ch., 1926, 152, 139.
 197. Anschütz, Evans. Ber. 1886, 19.
 198. M. Cooke. Amer. Journ. Sci., 1880, 3, 19, 469.
 199. Carnelly Williams. J. Ch. Soc., 1878, 33, 281.
 200. Rotinyanz, Suchodsky. Z. phys. Ch.; 1914, 87, 635.
 201. Capitaine. J. Pharm. Ch., 1839, 3, 25, 516.
 202. Walden. Z. anorg. Ch., 1900, 25, 220.
 203. G. Baume, M. Robert. Compt. rend., 1919, 168, 1199—1201.
 204. Anschütz, Evans. Ber., 1886, 19, 1994—1995.
 205. Anschütz, Reiter. Die Destillation unter vermindertem Druck in Laboratorium, 2-te Aufl., Bohn, Cohen, 1895.
 206. Braune, E. Tiede. Z. anorg. allgem. Ch., 1926, 152, 39—51.
 207. Dow Chemical Co., фирменные данные.
 208. Tolloczko. Z. phys. Ch., 1899, 30, 705.
 209. Tolloczko, Meyer. Kosmos, 1910, 35, 641.
 210. W. Herz. Z. anorg. Ch., 1928, 170, 237.
 211. Rideal. Phil. Mag., 1921, 6, 42, 151.

212. Meier. Vap. press. of the C. m. chlor., 1925.
 213. J. Braune, E. Tiede. Z. anorg. Ch., 1926, 152, 39.
 214. Thomsen. Ber., 1883, 16, 39.
 215. Guntz. Ann. Ch. phys., 1884, 6, 3, 53.
 216. Andrews. Phil. Mag., 1848, 3, 32, 426.
 217. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, 1953, 61.
 218. Haagen. Pogg. Ann., 1867, 131, 122.
 219. O. Ruff. Plate, Ber., 1904, 37, 679.
 220. Moles. Z. phys. Ch., 1915, 90, 87.
 221. Sugden. J. Ch. Soc., 1907, 91, 1173.
 222. Anschütz, Evans. Lieb. Ann., 1889, 253, 101.
 223. E. Moles. Anales. coc. espan. fis. quim., 1914, 12, 214.
 224. Thomsen. Ber., 1883, 14, 40.
 225. H. Beckmann. Z. anorg. Ch., 1907, 55, 174.
 226. Nothomb. Bull. acad. Belg., 1900, 551.
 227. Liebich. Handwörterbuch r. rein. angew. Ch., 1837, 1, 414.
 228. W. N. Ipatiew. Ber., 1926, 59, 1412.
 229. R. Schuhmann. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 46, 59.
 230. E. Jellinek, G. V. Podjasky. Z. anorg. Ch., 1928, 173, 168.
 231. Schneider. Pogg. Ann., 1856, 98, 296.
 232. E. Britzke, A. Kapustinsky. Z. anorg. Ch., 1930, 194, 323.
 233. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
 234. Rose. Pogg. Ann., 1837, 42, 517.
 235. Ruff, Fischer. Ber., 1904, 36, 4513.
 236. H. Petabon. Ann. Ch. phys.; 1909, 8, 17, 526.

К ГЛАВЕ III

1. Gmelin's Handbuch der anorganischen Ch. 8. Auflage, System—Nummer 27 Magnesium Teila. Lieferung 2. 1937.
 2. A. W. Hull. Phus. Rev., 1917, 2; 10, 685—687; Pr. Nat. Acad. Washington, 1917, 3, 471—472.
 3. The National Physical Laboratory (Physical Constants of pure Metals, London, 1936, 12).
 4. A. Jeviš, M. Straumanis u. K. Karlsons. Z. physik. Ch., 1938, 40, 347—356.
 5. L. Lorenz. Danske Selsk. Skr., 1881/1886, 6, 2, 54; Wied. Ann., 1881, 13, 443.
 6. W. G. Davies, E. S. Keeping. Phil. Mag., 1929, 7, 7, 149.
 7. E. A. Owen, L. Pickup, J. O. Roberts. Z. Kryst., 1935, 91, 74.
 8. Bur. of Stand. lauf American Magnesium Corporation (Magnesium Handbook, Niagara Falls, 1923, 18); Bur. of Stand. Circular Bur. Stand., 346, 1927, 288.
 9. E. R. Jette, F. Foots. J. Ch. Phys., 1935, 3, 605, 616.
 10. M. Straumanis. Z. für Physice, 1949, 126, 49—64.
 11. H. Endo. Bl. Ch. Soc., Japan, 1927, 2, 133.
 12. J. D. Edwards, C. S. Taylor. Trans. Amer. Inst., Min. Met. Eng., 1923, 69, 1074; Min. Met., 1923, 4, 209.
 13. K. Arndt, G. Ploetz. Z. phys. Ch., 1927, 130, 184.
 14. P. Pascal, M. Gaidon, R. de Fleury, Publ. scient. techn. Ministère de l'Air, 1935, 75, 33.
 15. C. S. Taylor, J. D. Edwards. Trans. Amer. Soc. Steel. Treating, 1930, 17, 131.
 16. K. Arndt, G. Ploetz. Z. phys. Ch., 1927, 130, 186.
 17. F. Sanerwals. Z. Metallk., 1922, 14, 461.
 18. X. Engelhardt. Handbuch der techn., Electrochemie, 1934, 3, 178.

19. J. D. Edwards, C. S. Taylor. *Stahl und Eisen*, 1923, 30, 980.
 20. H. Grothe, C. Mangelsdorff. *Z. Metallkunde*, 1937, 29, 352—353.
 21. *Handbook of Chemistry and Physics*, 35 ed. Под ред.: H. D. Hodgman, R. C. Weast, C. W. Wallace. Published by Chemical Rubler Publishing Co., 1953—1954.
 22. H. Ebert. *Z. Phys.*, 1928, 47, 719.
 23. P. Hidnert, W. T. Sweeney. *Bur. Stand. J. Res.*, 1928, 1, 773.
 24. E. Grüneisen. *Ann. Phys.*, 1910, 4, 33, 60.
 25. F. Bolenrath. *Z. Metallk.*, 1934, 26, 62.
 26. Bureau of Standards. *Int. Amer. Magnesium Corporation (Magnesium Handbook, Niagara Falls, 1923, 29)*.
 27. J. B. Austin. *Physics*, 1932, 3, 254.
 28. P. W. Bridgman. *Pr. Amer. Acad.*, 1922—1923, 58, 209, 219.
 29. P. W. Bridgman. *Pr. Amer. Acad.*, 1930—1931, 66, 262.
 30. P. W. Bridgman. *Pr. Nat. Acad. Washington*, 1922, 8, 362.
 31. H. Ebert. *Phys. Z.*, 1935, 36, 392.
 32. T. W. Richards. *J. Amer. Soc.*, 1915, 37, 1652.
 33. Z. A. Epstein. *Z. Phys.*, 1930, 62, 409.
 34. H. Endo. *Bl. Ch. Soc., Japan*, 1927, 2, 132.
 35. K. Hondo, H. Masumoto. *Sci. Rep. Tohoku*, 1931, 1, 20, 346.
 36. C. T. Heycock, Neville. *J. Ch. Soc.*, 1895, 67, 160.
 37. N. Kurnakow, Stepanow. *Z. anorg. Ch.*, 1905, 46, 177.
 38. J. Vogel. *Z. anorg. Ch.*, 1909, 63, 169.
 39. W. Guertler, M. Pirani. *Z. Metallk.*, 1919, 11, 1.
 40. *International Critical Tables*, 1926, 1, 104.
 41. W. R. D. Jones. *J. Inst. Met.*, 1931, 46, 401, 422.
 42. G. Grube, L. Mohr, R. Bornhak. *Z. Elektrochem.*, 1934, 110, 147.
 43. G. Grube, R. Bornhak, Z. Elektrochem., 40, 1934, 141.
 44. J. L. Haughton, R. J. M. Payke. *J. Inst. Met.*, 1934, 54, 279.
 45. J. P. Wetherill. *Metals, Alloys*, 1935, 6, 153.
 46. J. D. Hanawalt, L. K. Frevel. *Z. Krist.*, 1937, 98, 84—88.
 47. W. Leitgeb. *Z. anorg. Ch.*, 1931, 202, 305, 312.
 48. H. G. Greenwood. *Pr. Roy. Soc.*, 1909, 82A, 408; *Ch. N.*, 1909, 100, 49; 1911, 104, 33; *Z. Elektroch.*, 1912, 18, 323.
 49. A. Ditte. *Compt. rend.*, 1871, 73, 111.
 50. H. Hartmann, R. Schneider. *Z. anorg. Ch.*, 1929, 180, 279.
 51. O. Ruff, H. Hartmann. *Z. anorg. Ch.*, 1929, 133, 29.
 52. H. Hartmann, R. Schneider. *Z. anorg. Ch.*, 1929, 180, 282.
 53. F. F. Coleman, A. Egerton. *Phil. Trans.*, 1934/35, A234, 187, 198—202.
 54. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1935, 383.
 55. R. Schneider, U. Eseh. *Z. Elektroch.*, 1939, 45, 888.
 56. Wartenberg. *Z. anorg. Ch.*, 1908, 56, 320.
 57. *International Critical Tables (ICT)*, 1, 1926, 102, 104.
 58. G. V. Raynor, W. Hime-Rofhery. *J. Inst. Metals*, 1939, 65, 477.
 59. W. D. Treadwell, J. Hartnagel. *Helv. Ch. Acta*, 1934, 17, 1375.
 60. A. Eucken. *Metallwirtschaft*, 1936, 15, 64.
 61. W. D. Treadwell, A. Ammann. *Th. Zürcher. Halv. Ch. Acta*, 1936, 19, 1256—1258.
 62. J. F. Smith, R. L. Swgthe. *Acta Metal. IV*, 1959, 7, 4, 261.
 63. О. Кубашевский и Э. Эванс. *Термохимия в металлургии*, ИЛ, 1964.
 64. Landolt-Börnstein's. *Phys. Chem. Tabellen* 2, 1960.
 65. A. Eucken. *Частное сообщение*, 1941.
 66. А. Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. Изд-во АН СССР, 1962.
 67. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 393, 1936.

68. O. Ruff, H. Hartmann. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1924, 133, 29—45.
 69. L. Brewer. Report for the Manhattan Project, MDDC—438, 1946.
 70. J. Herenguel. *Publ. scient. techn. Ministère, de l'Air*, 1936, 93, 6.
 71. R. W. Millar. *Ind. eng. Ch.*, 1925, 17, 35.
 72. H. E. Bannen. *Ch. Met. Inf.*, 1929, 36, 346.
 73. J. Dewar. *Pr. Roy. Soc.*, 1914, 89A, 168, 161.
 74. R. Ewald. *Ann. Phys.*, 1914, 44, 4, 1218, 1227.
 75. U. Behv. *Ann. Phys.*, 1900, 1, 4, 260.
 76. H. Schimpf. *Z. phys., Ch.*, 1910, 71, 270.
 77. E. Grüneisen. *Ann. phys.*, 1910, 4, 33, 65.
 78. P. Nordmayer. *Verh. phys. Ges.*, 1908, 2, 10, 203.
 79. T. W. Richards, F. G. Jackson. *Z. phys. Ch.*, 1910, 70, 443—447, 414.
 80. P. Nordmayer, A. L. Bernoulli. *Verh. phys. Ges.*, 1907, 2, 9, 176.
 81. N. A. Lange. *Handbook of Chemistry*, 1944.
 82. R. J. Brunner. *Dissert., Zürich*, 1906, 37, 38.
 83. T. J. Poppema, F. M. Jaeger. *Pr. Acad. Amsterdam*, 1935, 38, 514—16.
 84. F. M. Jaeger, T. J. Poppema. *Rec. Trav. Chim.*, 1936, 55, 498, 496.
 85. W. Voigt. *Wied. Ann.*, 1893, 49, 714.
 86. A. Magnus. *Ann. Phys.*, 1910, 4, 31, 597.
 87. A. Magnus. *Habilitationsschrift Tübingen*, 1910, 16.
 88. K. Schübel. *Z. anorg. Ch.*, 1914, 87, 81, 90.
 89. Stücker, Sitz—Ber. Akad. Wien, 1905, 114, 2a, 657.
 90. E. Zalesinski, R. Zulinski. *Bl. Akad. Polon, A*, 1928, 479, 480, 495—505.
 91. V. Regnault. *Ann. Ch. Phys.*, 1861, 3, 63, 11.
 92. E. D. Eastman, A. M. Williams, T. F. Young. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1924, 46, 1178.
 93. J. H. Awbery, E. Griffiths. *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1926, 38, 378, 395.
 94. I. D. Roos. *Z. anorg. Ch.*, 1916, 94, 345.
 95. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1950, 477.
 96. W. Nernst, Schwvers. *Sitz. Ber. Akad., Wien*, 1914, 355.
 97. G. W. Eastman, W. H. Rodebush. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1918, 40, 489.
 98. R. J. Brunner. *Die Abh. der spez. Wärm. das fest. Ca und Mg von der Temp.*, 1906.
 99. I. Fischer. *Z. anorg. Ch.*, 1934, 219, 1, 367; *Helv. ch. Acta*, 1935, 18, 1028.
 100. H. Seekamp. *Z. anorg. Ch.*, 1931, 195, 358.
 101. K. Hondo, M. Tokunaga. *Sci. Rept. Tohoku*, 1934/35, 1, 23, 827.
 102. W. I. Sada, K. F. Sterrat, R. S. Craig, W. E. Wallace. *J. Am. Ch. Soc.*, 1957, 79, 3637—3641.
 103. D. R. Stull, R. A. McDonald. *J. Am. Ch. Soc.*, 1955, 77, 5293.
 104. E. Baur, K. Brunner. *Helv. ch. Acta*, 1934, 17, 958.
 105. I. Estermann, S. A. Friedberg, I. E. Goldman. *Phys. Rev.*, 1952, 87, 582—8.
 106. K. Clusius, J. V. Vaughan. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1930, 52, 4886, 4691, 695, 4697, 4686.
 107. I. N. Lewis. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1907, 29, 1168, *Z. anorg. Ch.*, 1907, 55, 203.
 108. P. L. Smith. *Phil. Mag.*, 1955, 46, 744—50.
 109. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.* 371, 1934.
 110. K. K. Kelley. *Ibid. Bull.* 476, 1949.

111. R. S. Craig, C. A. Krier, L. W. Coffey, E. A. Bates, W. E. Wallace. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 238.
112. C. Schwarz. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1933/34, 7, 286.
113. W. D. Treadwell, J. Hartnagel. *Helv. Ch. Acta*, 1936, 19, 1375—6.
114. K. Hondo, M. Tokunaga. *Sci. Rept. Imp. Univ. Tohoku*, 1935, 23, 816.
115. G. D. Treadwell, A. Ammann. *Th. Zürcher, Helv. Ch. Acta*, 1936, 19, 59.
116. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1960, 584.
117. K. Reinhartz. *Dipl. Arbeit., Techn. Hochschule, Stuttgart*, 1945.
118. O. Kubaschewski, E. Evans. *Metallurgical Thermochemistry*, London, N—Y, 1958.
119. F. D. Rossini and all. *Selected values of chemical thermodynamic properties (Circular of the National Bureau of Standards 500)*, Washington, 1952.
120. J. Tate. *Dissert. Berlin*, 1914, 38.
121. E. Baur, R. Brunner. *Helv. chim. Acta*, 1934, 17, 963.
122. F. F. Coleman, V. A. Egerton. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1935, A234, 177.
123. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, А. Г. Ченцова, В. И. Анваер. *Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР*, 1949.
124. K. Miething. *Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper*, *Abhandl. deutsch. Bunsen—Lesellsch № 9*, Halle, 1920.
125. D. R. Stull, G. C. Sinke. *Thermodynamic Properties of Elements*, USA, 1956.
126. K. Sano. *Science Repts. Tohoku Univ. Inst. Ser.*, 1937, 25, 745—754.
127. O. Kubaschewski. *Z. Metallkunde*, 1959, 41, 445.
128. J. Beckenkamp. *Z. Kryst.*, 1908, 44, 239.
129. J. Geisslen. *Z. Electroch.*, 1928, 34, 86.
130. E. Schiebold. *Z. Kryst.*, 1921, 56, 430.
131. M. Ponte. *Ann. Physique*, 1930, 13, 10, 540.
132. R. W. G. Wyckoff. *Z. Kryst.*, 1925, 62, 529; *Amer. J. Sci.*, 1925, 10, 5, 907.
133. E. Broch, V. M. Goldschmidt. *Skr. Akad. Oslo*, 1926, 8, 146.
134. E. Broch. *Z. phys. Ch.*, 1927, 127, 447.
135. G. Natta, L. Passerini. *Gazz.* 59, 1926, 131.
136. W. Büssem, F. Köberich. *Z. Phys. Ch.*, 1932, 17, 321.
137. W. Büssem, M. Bluth, G. Grochtmann. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, 1935, 16, 387.
138. M. Ponte. *Ann. Physique*, 1930, 13, 10, 439.
139. J. A. Darbyshire, E. R. Cooper. *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 1044.
140. Н. А. Шишаков, Л. И. Татарнинова. *ДАН СССР*, 1934, II, 164.
141. W. Gerlach, O. Pauli. *Z. Phys.*, 1922, 9, 191.
142. W. Biltz. *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig, 1934, 50.
143. M. Ponte. *Compt. rend.* 1929, 188, 909.
144. E. B. Colegrove, H. M. Richardson, I. K. Kigby. *Discussions Faraday Soc.*, 5, 1949, 352—357.
145. R. Thilenius, H. Holzmann. *Z. anorg. Ch.*, 1930, 189, 382.
146. G. W. Eastmann. *Thesis. Mass. Inst. of Technology*, 1904.
147. S. S. Sharma. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1950, 32A, 268—274.
148. S. Heinde, B. Moore, W. L. Patrick. *Ind. Ch.*, 1935, 11, 319.
149. P. W. Bridgman. *Pr. Amer. Acad.*, 1931/1932, 67, 353.

150. C. W. Canolt. *Z. anorg. Ch.*, 1914, 85, 10, 12, 18; *Bl. Bur. Stand.*, 1914, 10, 305; *J. Franklin Inst.*, 1913, 176, 588.
151. O. Ruff, G. Lausckke. *Z. anorg. Ch.*, 1916, 97, 83.
152. M. A. Durand. *Phys. Rev.*, 1936, 50, 2, 454.
153. J. H. Chesters. *Trans. Ceramic Soc., London*, 1929/1930, 29, 169.
154. O. Ruff, P. Schmidt. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 117, 190.
155. G. Drummond, R. F. Barrow. *Trans. Faraday Soc.*, 1953, 49, 599—601.
156. ICT, 5, 99; W. F. Giouque, R. C. Archibald. *J. Am. Soc.*, 1937, 59, 563.
157. G. S. Parks, K. K. Kelley. *J. phys. Ch.*, 1926, 30, 47—50.
158. Wm. H. Lieu, N. E. Phillips. *J. Ch. Phys.*, 1958, 29, 1415—1416.
159. F. Günther. *Ann. Phys.*, 1916, IV, 51, 828.
160. A. S. Russel. *Phys. Z.*, 1921, 4, 65, 393.
161. Tadokoro. *Sci. Rep. Tohoku*, 1921, 10, 339.
162. *Intern. Crit. Tabl. (ICT)*, 1929, V, 99.
163. H. v. Wartenberg, G. Witzel. *Z. Elch.*, 1919, 25, 209.
164. A. S. Russel. *Phys. Z.*, 1912, 13, 60.
165. A. Magnus. *Phys. Z.*, 1913, 14, 9.
166. G. B. Wilkes. *J. Amer. Ceramic Soc.*, 1932, 15, 76.
167. Н. С. Ляшенко. *Металлург*, 1935, 10, 11, 92.
168. А. Е. Аушбыхович. *Легкие металлы*, 1936, 5, 7, 54.
169. J. Chirpач, M. G. Fontana. *J. Amer. Soc.*, 1935, 57, 50.
170. А. И. Розловский, Ю. К. Шамов. *ДАН СССР*, 1953, 89, 1065—1066.
171. W. F. Gianque and R. C. Archibald. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1937, 59, 561—569.
172. J. Thomsen. *J. prakt. Ch.*, 1877, 2, 16, 97.
173. R. Berthelot. *Compt. rend.*, 1886, 103, 844, 967.
174. Rogers. *Amer. J. Sci.*, 1892, 43, 3, 301, 314.
175. Muthmann. *Weis. Ann.*, 1904, 331, 1—46.
176. H. v. Wartenberg. *Z. Elektrochem.*, 15, 866—872, 1909.
177. Moose, Parr. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1924, 46, 2656—2661.
178. F. Fricke, G. Hüttig. *Hydroxyd und Oxyhydrate*, Leipzig, 1937.
179. R. Fricke, G. Hüttig. *Hydroxyd und Oxyhydrate*, Leipzig, 1937, 65, 1625.
180. K. Das Gupta. *Phys. Rev.*, 1950, 80; 281—282.
181. Ch. E. Holley, E. J. Huber. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 5577—5579.
182. J. P. Coughlin. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 542, 1954.
183. M. de Kay Tompson. *The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty Two Metals*, 1942, № 4.
184. Kokichi, Sano. *Science Repts. Tohoku Imp. Univ. Inst. Ser.* 1937, 25, 745—754.
185. R. Fichte. *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride*, Berlin, 1953.
186. А. Ф. Капустинский, Г. А. Коршунов. *ЖФХ*, 1939, 13, 276—277.
187. H. v. Wartenberg. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1942, 249, 110—112.
188. H. v. Wartenberg. *Z. anorg. Ch.*, 1943, 252, 136—143.
189. B. F. Naylor. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1945, 67, 150—152.
190. L. Cambi, G. Devoto. *Giorn. Chim. ind. Appl.*, 1906, 8, 306.
191. D. W. Mitchell. *Ind. Eng. Ch.*, 1949, 41, 2027—2031.
192. J. C. Southard. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1941, 63, 3142—3146.
193. K. G. Günther. *Glastechn. Ber.*, 1958, 31, 3—15.
194. O. J. Güntert, A. Faessler. *Z. Krist.*, 1956, 107, 357—361.
195. K. G. Günther. *Glastechn. Ber.*, 1958, 31, 9—15.

196. П. И. Рентреприз, С. Т. Солдатов. *Acta Cryst.*, 1958, 11, 686—688.
197. W. Curlock, L. M. Pidgeon. *Trans. AIME*, 1958, 212, 671—676.
198. A. G. Ostroff, R. T. Sanderson. *J. Ivory. Nuclear. Ch.*, 1958, 9, 45—50.
199. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*. вып. III. ОНТИ, 1934.
200. О. Н. Бреусов. *Журнал структурной химии*, 1961, 2, 173.
201. S. S. Todd. *J. Am. Ch. Soc.*, 1949, 71, 4115—4116.
202. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, т. I, II. Изд. АН СССР, 1962.
203. K. K. Kelley, J. E. Moore. *J. Am. Ch. Soc.*, 1943, 65, 1264.
204. А. Ф. Воробьев, С. М. Скурбагов. *ЖНХ*, 1960, 5, 1398.
205. K. Sanō. *J. Chem. Soc., Japan*, 1936, 57, 1019.
206. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1941, 434.
207. F. A. Vetter, O. Kubaschewski. *Z. Electroch.*, 1953, 57, 243.
208. O. Ruff, L. Le Bouche. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1934, 219, 380.
209. R. Lorenz, H. Velde. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1929, 183, 81.
210. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1937, 406.
211. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1937, 407.
212. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler. *Z. anorg. allgem. Ch.*, 1934, 218, 379.
213. A. S. Ginsberg. *Z. anorg. Ch.*, 1913, 81, 270.
214. K. K. Kelley, J. S. Anderson. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1935, 384.
215. А. Н. Крестовников и Г. А. Каретников. *Легкие металлы*, 1934, 4, 29—31.
216. Satō Shun-Ichi. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.*, 1938, 34, 399—405.
217. Regnault. *Roy. Ann.*, 1844, 62, 50.
218. A. Mitchell. *J. Ch. Soc.*, 1923, 123, 1055.
219. S. Holgersson. *Z. anorg. Ch.*, 1923, 126, 179, 182.
220. S. Holgersson. *Lunds Univ. Arsskr.*, 1927, 23, № 9, 17.
221. W. L. Bragg. *Phil. Mag.*, 1920, 40, 6, 181.
222. V. M. Goldschmidt. *Ber.*, 1927, 60, 1289.
223. O. Stelling. *Z. Phys.*, 1928, 50, 526.
224. J. E. Mayer. *M. M. Sc. Halbie. Z. Phys.*, 1932, 75, 750.
225. E. Broch. *Z. phys. Ch.*, 1927, 127, 448.
226. M. Haase. *Z. Kryst.*, 1927, 65, 569.
227. E. Tiede, A. Schleede. *Ber.*, 1920, 53, 1721.
228. В. А. Киреев. *ЖОХ*, 1946, 16, 1569.
229. P. Sabotier. *Compt. rend.*, 1880, 90, 819.
230. P. Sabotier. *Ann. Ch. Phys.*, 1881, 5, 22, 87.
231. F. Hammel. *Compt. rend.*, 1936, 202, 57, 2147.
232. H. Le Chatelier. *Ann. Mines*, 1897, 11, 9, 209.
233. R. Nacken. *Nachr. Götting. Ges.*, 1907, 603.
234. V. Regnault. *Ann. Ch. Phys.*, 1841, 3, 1, 166.
235. C. Pope. *Pogg. Ann.*, 1863, 120, 367.
236. J. Thomsen. *J. pr. Ch.*, 1875, 2, 11.
237. J. Thomsen. *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig, 1883, 3, 243, 516.
238. J. Thomsen. *J. prakt. Ch.*, 1878, 2, 18.
239. J. Thomsen. *Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen*, Stuttgart, 1906, 254.
240. V. Konishi. *J. Soc. Ch. Ind. Japan Suppl.*, 1934, 37, 45.
241. M. Berthelot. *Thermochemie*, Paris, 1897, 2, 261, 730.
242. Graham. *Phil. Mag.*, 1843, 22, 329.

243. G. Marchal. *J. Chim. Phys.*, 1925, 22, 502, 337; *Compt. rend.* 1925, 181, 786.
244. L. A. Bhatt, H. E. Watson. *J. Indian Inst. Sci.*, 1928, A10, 128.
245. M. Bodenstein, W. Pohl. *Z. Electroch.*, 1905, 11, 373.
246. F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes. *J. Iron Steel Inst.*, 1950, 171, 165—175.
247. L. Pauling. *Pr. nat. Acad. Washington*, 1929, 15, 712.
248. K. Glocker. *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, 2 Aufl. Berlin, 1936, 248.
249. P. P. Ewald, C. Hermann. *Proc. nat. Acad. Washington*, 1929, 15, 742.
250. G. Bruni, A. Ferrari. *Atti. Linc.*, 1925, 2, 6, 459, 460, 462.
251. G. Harpart. *Mem. Soc. Sci. Leige*, 1902, 4, 3, № 10, 29.
252. A. Ferrari. *Atti Linc.* 1927, 2, 6, 58.
253. W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 115, 241.
254. Hüttig. *Z. anorg. Ch.*, 1921, 115, 251.
255. В. П. Машовец, С. Ф. Лундин. *Сб. «Труды первой Всесоюзной конференции по неводным растворам»*, Киев, 1935, 197.
256. Г. А. Абрамов. *Металлург*, 1935, 10, № 8, 96.
257. W. Klemm. *Z. anorg. Ch.*, 1926, 152, 243.
258. W. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenhem. *Z. anorg. Ch.*, 1928, 176.
259. E. Jänecke. *Z. phys. Ch.*, 1912, 806.
260. Carnelley. *J. Chem. Soc.*, 1878, 33, 273.
261. G. Menge. *Z. anorg. Ch.*, 1911, 72, 162.
262. C. Sandounini. *Atti. Lino.* 1912, 5, 21, 11, 635.
263. E. Korreng. *N. Jb. Min.*, 1914, 37, 64.
264. K. Scholich. Там же, 1920, 43, 177.
265. W. Biltz, W. Klemm, *Z. phys. Ch.*, 1924, 110, 333.
266. Г. А. Абрамов. *Металлург*, 1935, 10, № 6, 88.
267. C. G. Maier. *Techn. Pap. Bur. Mines.*, 1925, № 560, 27.
268. В. С. Лашенко. *Металлург*, 1935, 10, № 11, 93.
269. В. С. Лашенко. *Металлург*, 1936, 11, № 1, 100—111.
270. А. Е. Аушбыхович. *Легкие металлы*, 1936, 5, № 7, 53.
271. Klemm. *Z. phys. Ch.*, 1931, 12, 16.
272. W. A. Roth, O. Schwartz. *Z. Phys. Ch.*, 1928, 134, 456.
273. W. A. Roth, G. Becker. *Z. phys. Ch.*, 1932, A159, 4.
274. K. Sano. *Sci. Rep. Tôhoku*, 1, 24, 1935, 249.
275. K. Sano. *Sci. Rep. Tôhoku*, 1, 25, 1936, 751.
276. H. Villa. *J. Soc. Ch. Ind.*, 1950, 59.
277. W. M. Latimer. *J. Amer. Soc.*, 1921, 43, 819.
278. W. Herz. *Z. anorg. Ch.*, 1928, 175, 247.
279. P. P. Ewald, C. Hermann. *Strukturbericht*, 1, 1913—1928.
280. H. E. Buckley, W. S. Vernon. *Phil. Mag.*, 1925, 6, 49, 945, 942.
281. A. Ferrari. *Atti Linc.* 1925, 6, 1, 668.
282. A. E. Van Arkel. *Physica*, 1925, 5, 162—163.
283. W. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenheim, *Z. anorg. Ch.*, 1928, 176, 10.
284. E. Beck. *Met.*, 1908, 5, 513.
285. M. Stasche, G. Grube. *Z. Electroch.*, 1927, 33, 482.
286. G. Fuseya, M. Mori, H. Imamura. *J. Soc. Ch. Ind. Japan, Suppl.*, 1933, 36, 175B.
287. M. Okamoto, U. Nisioka. *Sci. Rep. Tôhoku*, 1935, 24, 146.
288. Н. П. Жук. *ЖФХ*, 1954, 28, 1523—1527.
289. L. Brewer. *Natl. Nuclear Sci. Ser. Div. IV*, 19B, 193.
290. A. Eucken, F. Schwere. *Ber. deut. physik. Ges.*, 1913, 15, 578.
291. H. v. Wartenberg. *Z. Electroch.*, 1921, 27, 165.

292. Guntz. Ann. chem. phys., 1884, 6, 3, 18.
 293. H. Petersen. Z. phys. Ch., 1929, 4, 384.
 294. H. Petersen. Chem. Kal., 1932, III, 328.
 295. H. v. Wartenberg. Z. anorg. Ch., 1926, 151, 329.
 296. ICT, 1929, V, 195.
 297. J. S. Anderson. J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 851.
 298. Ulrich, Wollny, Ann. Phys., 1894, 17, 1.
 299. Berthelot. Thermochemie, Paris, 1847.
 300. А. Ф. Капустинский, М. С. Стаханова. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1954, 587—597.
 301. J. S. Anderson. J. Chem. Soc., 1905, 87, 257.
 302. E. Friedrich, S. B. Smith. Met., 1912, 9, 409.
 303. O. C. Ralston, R. D. Pike, L. H. Duschau. U. S. Bur. Min. Bull., 1925, 236.
 304. Manchot, R. Lorenz. Z. anorg. Ch., 1924, 134, 297.
 305. G. Hägg. Z. Kryst., 1930, 74, 95, 97.
 306. J. Rieber, Dissert., T. H. Hannover, 1930, 40, 43.
 307. E. Zintl, M. v. Stackelberg, R. Paulus. Z. Phys. Ch., 1933, 22, 315.
 308. S. S. Todd. J. Amer. Ch. Soc., 1949, 71, 4115.
 309. M. v. Stackelberg, R. Paulus. Z. phys. Ch., 1933, 22, 309—315.
 310. C. Matingnon. Compt. rend., 1912, 154, 1353.
 311. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz. Z. anorg. Ch., 1932, 207, 140—141.
 312. B. Neumann, G. Kröger, H. Haebler. Z. anorg. Ch., 1932, 204, 92.
 313. А. Я. Анин, Ю. А. Лебедев, О. И. Нефедов, ЖФХ, 1958, 32, 819—823.
 314. J. Pearson, U. J. C. Ende, J. Iron. Still Inst., 1953, 175, 52.
 315. E. Elchardus. Publ. scient. techn. Ministère de l'Air, 1935, 70, 19, 20.
 316. P. Laffitte, E. Elchardus, P. Grandadam. Rev. Ind. Mineral Met., 1936, 862.
 317. C. H. Shomate. J. Amer. Ch. Soc., 1944, 66, 928.
 318. C. H. Shomate, K. K. Kelley. J. Amer. Ch. Soc., 1944, 66, 1490.
 319. F. E. Young. J. Amer. Ch. Soc., 1944, 66, 773.
 320. Dubein. Compt. rend., 1901, 132, 826.
 321. Leffmann. Ch. News, 1878, 38, 39.
 322. Moody. Proc. Ch. Soc., 1891, 7, 20.
 323. Rosenfeld. Ber., 1903, 36, 2719.
 324. Parkinson. J. Ch. Soc., 1867, 20, 107.
 325. Kessler. Ber., 1869, 2, 369.
 326. Winkler. Ber., 1887, 23, 120, 772.
 327. Tüde, Birnbräuer. J. Amer. El. Soc., 1914, 87, 129.
 328. Watts. J. Amer. El. Soc., 1907, 11, 279.
 329. P. Remy-Genneté. Bull. Soc., Ch., 1943, 10, 48.
 330. R. P. Whitney, R. M. Elias, M. N. May. Paper Mill. News, 1957, 74, 60.
 331. H. H. Franck, R. Wallonen, Z. anorg. Ch., 1949, 257, 316—338.
 332. А. С. Макулинский, Р. Н. Рубинштейн. Легкие металлы, 1937, № 10, 15.
 333. W. D. Treadwell, J. Hartnagel. Helv. Ch. Acta, 1934, XVII, 1372.
 334. Terebezy. Там же, 1934, XVII, 804.
 335. Технический энциклопедический справочник физико-химических величин, т. X, 1933, 174.
 336. R. J. Brunner. Z. El. Ch., 1932, 38, 55.

337. A. Schneider, G. Hutt. Z. anorg. Ch., 1948, 257, 289—315.
 338. E. Moser. Dissertation, Zürich, 1942.
 339. L. M. Pidgeon, J. A. King. Discussions Faraday Soc., 1948, № 4, 197—206.
 340. А. Ю. Тайц. ЖПХ, 1960, XXXIII, вып. 8, 1714—1718.
 341. А. Ю. Тайц. Цветные металлы, 1950, 5, 47.
 342. A. Schneider. Z. Metallkunde, 1950, VII, 41, № 7, 205.
 343. Berzelius. Schw. J., 1821, 31, 288.
 344. Bussy. Pogg. Ann., 1861, 112, 119.
 345. Щербаков и Распопина. Уральская техника, 1931, 7, 5/6, 16.
 346. Takashi Mukaiba, Seiichi Ishirak. J. Electrochem. Soc., Japan, 1948, 16, 88—93.
 347. Goldschmidt. Brit. Pat. 163304, 1921.
 348. J. Johnson. Z. Phys. Ch., 1908, 61, 457.
 349. Л. Г. Берг, И. С. Рассонская. Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ, АН СССР, 1953, 22, 140—154.
 350. Spring. Bull. Acad. Belg., 1883, 3, 5, 492.
 351. E. W. Dewing, F. D. Richardson. J. Iron and Steel Inst., 1960, V, 195, 1, 55.
 352. A. Chretien, K. Nielsen. Compt. rend., 1941, 213, 574—577.
 353. P. S. Curie. Ch. News, 1873, 28, 307.
 354. Gay-Lussac. Ann. Ch. phys., 1836, 2, 63, 431.
 355. Berthier. Ann. chim. phys., 1823, 2, 22, 363.
 356. Riesenfeld. J. prakt. Ch., 1875, 2, 12, 65.
 357. Stammer. Dinglers. Polyt. J., 1860, 156, 40.
 358. Bondonard. Bull. Soc. Ch., 1901, 3, 25, 284.
 359. J. Zawadski, K. Kossak, H. Narbut. Przemysl. Ch., 1922, 5, 235.
 360. G. Marchal. Bl. Soc. Chim., 1925, 4, 39, 407.
 361. Tschulze. J. prakt. Ch., 1880, 2, 21, 407.
 362. W. Moldenhauer. Z. anorg. Ch., 1906, 52, 374.
 363. W. Hirschkind. Z. anorg. Ch., 1910, 67, 143.
 364. K. Sano. Sci. Rept. Tôhoku, 1935, 124, 245, 247.
 365. W. D. Treadwell, A. Ammann. Th. Zürrer. Helv. Chim. Acta, 1936, 19, 1261.
 366. В. К. Першке, Г. И. Чуфаров. ЖХП, 1930, 7, 332.
 367. Русский патент № 7869 от 20/X 1925.
 368. Moldenhauer. Z. anorg. Ch., 1910, 67, 113.
 369. E. Jänecke. Z. phys. Ch., 1912, 80, 6.

К ГЛАВЕ IV

- И. И. Корнилов. Никель и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1958.
- W. P. Jesse. Physics, № 5, 1954.
- Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.
- М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургия, 1952.
- И. М. Пузей. Сборник трудов ЦНИИЧМ, вып. 23, 1960, 139—149.
- Louis-Didier. C. r. Acad. Sci., 1960, 250, № 10, 1850—1852.
- Mellor's Comprehensive Treatise on Inorg. and Theor. Ch., 1953, 15, 53.
- O. Ruff, W. Birmann. Z. f. anorg. Ch., 1914, 88, 365, 386.
- A. E. Van Arkel. Riene Metalle, Berlin, Springer verlag, 1939.
- Никель и его сплавы. Пер. А. Е. Вола, под ред. М. П. Славинского. ОНТИ, 1932.
- X. Adenstedt. Ann. der Physik. Leipzig, 1936, 26, № 1, 69.
- C. T. Heycock. J. Soc. Ch. Ind., 1911, 30, 725.

13. С. Т. Неускок. Circular. Bur. Stand., 1912, 35
14. J. S. Burgess, H. V. Wartenberg. Bull. Bur. Stand., 1913, 10, 13.
15. T. Richards. J. Amer. Ch. Soc., 1915, 37, 1646.
16. W. D. Harkins, R. E. Hall. J. Amer. Ch. Soc., 1916, 38, 196.
17. Circular. Bur. Stand., 1919, 35, 4 ed.
18. L. I. Dana, P. D. Foote. Ch. Met. Eng., 1920, 22, 23, 63.
19. O. Ruff. Z. Elch., 1924, 30, 359.
20. Э. Брода. Современное состояние радиохимии. ИЛ, 1952.
21. M. Le Klerk. Contes Rendus de l'Academie des Sciences, 1939, 208, 1588.
22. В. Жуков. ЖРХО, 1909, 40, 1748.
23. E. Werner, Z. anorg. Ch., 1913, 83, 275, 282.
24. K. Honda. Ann. Phys., 1910, 32, 1003.
25. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
26. W. A. Tilden. Phil. Transact., 1903, 201, 37.
27. Weiss, Pierre et Forrer, Comptes rendus heldomadaires des seances de l'Academie des Sciences, 1924, 178, 1347—1351.
28. D. K. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic Properties of Elements, 1956.
29. A. Colombani, G. Goureaux. C. r. Acad. sci., 1958, 246, 13, 1979—1983.
30. А. А. Байков. ЖРХО, 1910, 42, 1380.
31. В. В. Фесенко, М. И. Василиу, Порошковая металлургия, 1961, № 3, стр. 25—28.
32. H. P. Rooksby. Acta Cryst., 1948, 1, 226.
33. Я. И. Герасимов, Н. И. Пиргалов, В. В. Степин. ЖОХ, 1936, 6, 1736—1743.
34. Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
35. Б. Н. Ощерин. Порошковая металлургия, 1962, № 1.
36. I. Langmuir. Phys., Phys. Z., 1913, 14, 1273.
37. H. I. Johnston, A. L. Marshall. J. of Metals, 1951, 6, 504.
38. Ан. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. ДАН СССР, 1959, 116, 230.
39. Ан. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1960, № 1.
40. С. А. Векшинский, Е. П. Пронов. ЖПФ, 1930, 7, 109.
41. D. R. Stull. Vapor pressure of pure substances, 1947.
42. A. Eucken. Metallwirtschaft, 1936, 13, 15.
43. J. P. Morris, G. R. Zellars, S. L. Payne, R. L. Kipp. U. S. Bur. Min. Bull. Rept. Invest., 1957, 5364, 101.
44. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical Thermochemistry, 1958, 4.
45. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1934, 374.
46. O. Kubaschewski. Z. Met., 1950, 41.
47. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde Berlin, 1949.
48. R. Fricke, G. Weitbrecht. Z. Electrochem., 1942, 8, 87, 106, 389.
49. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
50. F. B. H. White. Chem. Met. Eng., 1921, 25, 17.
51. K. K. Kelley, E. G. King. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
52. A. Eucken, H. Werth. Z. anorg. Ch., 1930, 188, 152.
53. W. H. Rodebush, I. C. Michaleck. J. Amer. Ch. Soc., 1925, 47, 2117.
54. F. Simon, F. Ruhemann. Z. phys. Ch., 1927, 129, 321.
55. F. Lapp. Ann. Phys., 1929, 10, 12, 442.
56. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 81.

57. W. L. Jaeger, H. Disselhorst. Abh. PTR, 1900, 3, 269.
58. S. Umino. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1926, 15, 603.
59. H. Klinkhardt. Ann. Phys., 1927, 4, 84, 167.
60. Pionchen. Ann. Ch. phys., 1886, 6, 4, 33.
61. L. Weiss, H. Beck. J. Phys., 1908, 7, 249.
62. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III, ОНТИ, 1934.
63. E. Grüneisen. Ven dent. phys. Ges., 1912, 14, 330.
64. F. Wüst, A. Menthen, R. Dürrer. Torsch. Gebiete Eng., 1918, 204, 1—63.
65. F. B. H. White. Amer. J. Sci., 1919, (4), 47, 1—43.
66. H. A. Jones, D. B. Langmei, G. M. F. Mackay. Phys. Rev., 1927, 2, 30, 201—214.
67. T. Richards. Metall. Calen., 1906, 1, 58.
68. P. D. Merica. Ch. Met. Eng., 1920, 24, 73.
69. S. Umino. Sci. Repts, Tohoku Univ., 1927, 16, 593—611.
70. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1.
71. O. Kubaschewski. Z. Electrochem, 1950, 54, 275.
72. Н. С. Лашенко. ЖРХО, 1911, 43, 793—803.
73. P. Weisz, A. Riccard, A. Carrard. Arch. Sci. Phys. nat., 1917, 43, 113—130, 199—216.
74. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, I. Jaffe. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties, circular of National Bur. of Stand., 1952, 500, 1, II.
75. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 371, 383, 393.
76. H. L. Johnston, A. L. Marshall. J. Amer. Ch. Soc., 1940, 6, 2, 1382.
77. H. L. Johnston, A. L. Marshall. J. Amer. Ch. Soc., 1951, 73, 1112.
78. H. K. Millar. Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 34—35.
79. R. H. Bussy, W. F. Gianque. J. Amer. Ch. Soc., 1952, 74, 3157, 4443.
80. C. E. Moore. Atomic buergy Levels N. B. S. Circ., 1952, 467, 2, 227.
81. W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1908, 59, 273.
82. A. F. Willis. Structural Inorganic Ch. Oxford University Press, London, 1949.
83. J. W. Mellor. A. comprehensive treatise on inorganic a theoretical Chemistry. V. XV. Nickel Longmans guen a. Co., London, 1938.
84. N. V. Sigwick. The Chemical Element's and their compounds V. 1a, II, Oxford, 1951.
85. W. Friedrich. Met. Erz., 1914, 11, 160.
86. D. Lundquist. Arkiv Kemi. Mineral Geol., 1947, 24A (21), 1—12; 1947, 24 (23), 1—7.
87. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. III. ОНТИ, 1936.
88. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
89. T. Rosenqvist. J. of the Iron and Steel Inst., 1954, 1, 176, 37—57.
90. А. Н. Вольский. Основы теории металлургических плавок. Металлургия, 1943.
91. National Bureau of Standarts Circ., 1952, 500.
92. А. Н. Вольский, Р. А. Аграчева. Юбилейный сборник научных трудов Института цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, № 10. Металлургия, 1940.
93. K. Jellinek, J. Zakowsky. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 1—3.
94. W. Biltz, E. Birk. Z. anorg. Ch., 1923, 134, 132.
95. G. P. Baxter, F. A. Hilton. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 700.
96. A. Ferrari, Atti. Acad. Lindcei, 1927, 6, 56.

97. C. Meier. Bur. Mines, Technic. Paper, 1925, 360, 31.
 98. J. P. Coughlin. J. Amer. Ch. Soc., 1950, 72, 5445.
 99. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, С. А. Милютин. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1936, 6, 421—432.
 100. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников. ЖОХ, 1936, 6, 68, 955—961.
 101. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1950, 477.
 102. R. Fichte. Die Thermodynamischen eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
 103. H. Schäfer, L. Bayer. Z. anorg. allg. Ch., 1955, 278, 300.
 104. J. Thomsen. J. Prakt. Ch., 1876, 2, 14, 418.
 105. J. Thomsen. ICT, 1876, V, 192.
 106. L. Brewer, L. Bromly, P. W. Gilles, M. L. Lofgren. Watl. Nuclear Sci. Ser. Div., 1913, IV, 76.
 107. Physikalisch chemisches Taschenbuch, II, Akademische Verlags gessellschaft, Leipzig, 1949.
 108. K. Sano. J. Ch. Soc. Japan, 1937, 58, 376—378.
 109. Шукарев, Т. А. Толмачева, М. А. Оранская. ЖОХ, 1954, т. 24, вып. 12.
 110. H. Villa. J. Soc. Ch. Ind., 1950, 69, № 2.
 111. L. L. Quill. The Chemistry and metallurgy of miscellan materials, New York, 1950, 110, 202.
 112. E. Berger, G. Crut. Compt. rend., 1921, 173, 977.
 113. K. Jellinek, A. Rudat. Z. anorg. Ch., 1926, 155, 73.
 114. L. Belladen, M. Noli, A. Sommariva. Gazz. chim. Ital., 1928, 58, 443.
 115. K. Jellinek, R. Uloth. Z. phys. Ch., 1926, 119, 161, 181.
 116. E. Moles, M. Crespi. Z. phys. Ch., 1927, 130, 337.
 117. E. Moles, M. Crespi. An. espan., 1929, 27, 290.
 118. Pape. Pogg. Ann., 1863, 120, 337.
 119. S. Valentiner. Arrch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, 11, 685—689.
 120. F. Krauss, H. Warncke. Z. Metallkunde, 1955, 46, 1, 61—69.
 121. G. A. Bravo. Ann. Soc. espan fis guim, 1926, 24, 11.
 122. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. ИЛ, 1955.
 123. H. W. Foote, S. B. Smith. J. Amer. Ch. Soc., 1908, 30, 1348.
 124. A. C. Kapustinsky, L. Schamowsky. Z. anorg. Ch., 1933, 216, 10.
 125. Д. П. Богацкий. Metallurg, 1938; № 1, стр. 84; 1937, № 7, стр. 90; № 4, стр. 58.
 126. K. E. Graw. Proc. Roy. Soc., London, 1934, 145, 509.
 127. E. Ahrens. Ann. Phys., 1934, 21, 169.
 128. H. Moser. Phys. Z., 1936, 37, 737.
 129. C. Sykes, H. Wilkinson. Proc. Phys. Soc., 1938, 50, 834.
 130. V. Persoz. J. Phys. Radium, 1939, 10, 115.
 131. А. Ф. Капустинский, К. А. Новосельцева, ЖФХ, 1938, т. XI, вып. 1, 61.
 132. W. Biltz, A. Voigt, K. Meisel. Z. anorg. Ch., 1936, 228, 275—285.
 133. R. Pease, R. S. Cooke. J. Amer. Ch. Soc., 1926, 48, 1199.
 134. A. Skapski, J. Dabrowski. Z. Electrochem., 1932, 38, 365.
 135. L. Brewer, D. Mastick. J. Ch. Phys., 1951, 19, 834.
 136. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1.
 137. M. Watanabe. Sci. Rep. Tohoku, Univ., 1933, 22, 365, 436.
 138. O. Kubaschewski, J. Catterall. Thermodynamic data of alloys, 1956.
 139. Д. П. Богацкий. Юбилейный сборник научных трудов Московско-

- го института цветных металлов и золота, № 9. Metallurgizdat, 1940, 296—302.
 140. Boile, E. G. King, J. B. Conway. J. Amer. Ch. Soc., 1954, 76, 3835—3837.
 141. J. K. Tomlinson, L. Domash. J. Amer. Ch. Soc., 1955, 77, 909.
 142. E. G. King. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 2056, 2399.
 143. F. D. Richardson and J. U. E. Jeffes. J. Iron Steel Inst., 1948, 160, 260.
 144. H. E. Armstrong. Chem. News, 1893, 67, 153.
 145. J. H. Gladstone. Chem. News, 1893, 67, 681.
 146. Ferreira da Silva. Bull. Soc. Chem., 1898, 19, 441.
 147. H. O. Jones. Chem. News, 1904, 90, 144.
 148. Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. Metallurgizdat, 1958.
 149. R. Ercoli, F. Barbieri. Hermitte Atti Acad. naz. Vine, 1954, 16, 249.
 150. A. Mittash. Z. Phys. Ch., 1902, 40, 1.
 151. W. Hieber, F. Seel, H. Schneider. Ch. Ber., 1952, 85, 647.
 152. J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy. Soc., 1903, A71, 427.
 153. Gmelin-Kraut. Handb. anorg. Ch., 1909, 7, 5, 104.
 154. J. E. Spice, L. A. Stavelley, G. A. Harraw. J. Ch. Soc., 1955, 104, 100—104.
 155. A. A. Blanchard. Chem. Rev., 1937, 21, 1, 3—39.
 156. J. S. Andersen. J. Ch. Soc., 1930, 129, 1653.
 157. L. Mond, R. Nasini. Z. Phys. Ch., 1891, 8, 150.
 158. Б. Б. Кудрявцев. Труды МХТИ. Госхимиздат, 1947, 22, 23, вып. 9.
 159. B. L. Crawford, P. C. Cross. J. Ch. Phys., 1938, 6, 525.
 160. Wallis, Beynon. J. Ch. Soc., 1955, 104.
 161. W. Hieber, A. Werner. Z. Elektrochem., 1934, 40, 287.
 162. B. Suginuma, J. R. Satodsaki. Bull. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1942, 21, 432.
 163. H. Reicher. Werk, Gehootschap., 1896, 2, 296.
 164. Tomlinson. Amer. Ch. Soc., 1954, March., 180.
 165. A. K. Fischer, F. A. Catton, G. Wilkinson. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 9, 2044—2046.
 166. Б. Ф. Ормонт, Е. И. Смагина. ЖОХ, 1955, т. 25 (87), 224; 1958, 28 (90), 279.
 167. Glaser. Z. anorg. Ch., 1903, 36.
 168. G. Gallo. Ann. Chem. appl., 1927, 17, 535.
 169. W. Biltz, F. Weibke, P. Ehrlich, K. Meisel. Z. anorg. Ch., 1936, 228, 285—296.
 170. P. D. Foote, S. B. Smith. J. Amer. Ch. Soc., 1908, 30, 1344.
 171. G. Chaudron. Ann. Chem., 1921, 16, 244.
 172. L. Wöhler, O. Balz. Z. Elch., 1921, 27, 406.
 173. Д. П. Богацкий. Сб. научн. трудов Моск. института цветных металлов и золота им. Калинина, вып. 6. ОНТИ, 1938.
 174. L. Meyer, L. Scheffer. Rec. trav. chim. Pays-Bas., 1927, 46, 754.
 175. R. Schenck, H. Wesselkock. Z. anorg. Ch., 1929, 13, 246—253, 184, 39.
 176. А. Капустинский, А. Silberman. Acta Physicochimica URSS, 1936, 5, 5, 605—617.
 177. Kore Караку дзасси, 1961, 64, 11.
 178. Сборник теоретических работ Гинцветмета, 1. ОНТИ, 1934.
 179. Marc Laffitte. Bull. Soc. Chim. France, 1959, 7—8, 1223—1233.
 180. L. Belladen, M. Noli, A. Sommariva. Gazz. Chem., Ital., 1928, 58, 443.

181. В. И. Смирнов, А. И. Тихонов. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1956, № 9, 48—54.
 182. R. Schenk, E. Raub. Z. anorg. Ch., 1929, 178, 243.
 183. Hesse. Metallurgie, 1906, 3, 289.

К ГЛАВЕ V

1. O. Landolt—Börnstein's. Phys. Chem. Tabellen 6-te Auflage, Handbook of Chemistry and Physics 42nd ed Cleveland, 1961.
 2. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954.
 3. W. B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 1958.
 4. A. Levins, M. E. Straumanis, K. Karlson. Z. phys. Ch., 1938, 40, 247.
 5. H. H. Chigwik, K. Hultgren. Met. Tech., 1940, 7, T. R. 1169.
 6. A. Cohen, K. Moesveld. Chem. Weekblad, 1913, 10, 656; Z. phys. Ch., 1913, 85, 240.
 7. J. Würschmidt. Verh—phys. Ges., 1914, 16, 812.
 8. J. A. Hedvall, R. Hedin, E. Anderson. Z. anorg. Ch., 1933, 212, 84.
 9. E. Jänecke. Z. phys. Ch., 1915, 90, 324.
 10. G. Borelius, A. E. Lindh. Ann. Phys., 4, 53, 131, 1917.
 11. F. Wüst, A. Meuthen, R. Dürger. Forschungsarb. Ingenieurw., 1918, 204, 32.
 12. K. Drucker. Z. phys. Ch., 1927, 130, 673.
 13. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
 14. P. W. Bridgman. Phys. Rev., 1935, 48, 11, 893.
 15. P. W. Bridgman. Phys. Rev., 1940, 57, 3, 235.
 16. В. П. Бурузов, М. Г. Гоникберг, С. Н. Смирнов. ДАН СССР, 1953, 89, 4, 651.
 17. В. П. Бурузов, Е. Г. Понятовский. Кристаллография, 1956, 1, 5, 572.
 18. F. R. Vandy. Phys. Rev., 1958, 110, 2, 314.
 19. Е. Г. Понятовский. Кристаллография, 1960, 5, 1, 154.
 20. Краткий справочник металлурга, под ред. Мурача. Metallurgizdat, 1960.
 21. J. F. Elliott, M. Gleiser. Thermochemistry for Steelmaking, 1, 1960.
 22. A. Goets, A. B. Focke. Phys. Rev., 1931, 2, 37, 1044.
 23. Perrot. Arch. phys. nat., 1898, 4, 6, 120.
 24. F. M. Jaeger, G. Disselhorst. Ber. Berl. Akad., 1900, 726.
 25. W. Kahlbaum, V. Roth, G. Siedbrunner. Z. anorg. Ch., 1902, 29, 294.
 26. M. Marcus. Bestimmung des Wärmeleitvermögens, 1903.
 27. W. Spring. Bull. Akad. Belg., 1903, 1066.
 28. A. Levi. Atti Instit. Veneto; 1908, 8, 11, II, 62.
 29. S. Lussana, N. Cim., 1910, 5, 19, 187.
 30. L. H. Adams, E. D. Williamson, J. Johnston. J. Amer. Ch. Soc., 1919, 41, 23.
 31. E. Zavattiero. Atti Linc., 1920, 5, 29, I, 50.
 32. Vicentini. Atti Linc., 1890, 4, 6, II, 152.
 33. M. Arpin. Z. Metallorg., 1914, 5, 163.
 34. K. Bornemann, A. Siebe. Z. Metallk., 1922, 14, 332.
 35. Я. И. Герасимов. ЖОХ, 1937, 7, 1333.
 36. Я. И. Герасимов. ЖФХ, 1939, 13, 1356.
 37. В. Ф. Гачковский, П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1937, VII, № 4, 532.

38. Л. Л. Кунин. Поверхностные явления в металлах. Metallurgizdat, 1955.
 39. T. R. Hogness. J. Amer. Ch. Soc., 1921, 43, 1621.
 40. П. П. Пугачевич, И. П. Алтынов. ДАН СССР, 1952, 86, 1, 177.
 41. L. L. Bircumshau. Phyl. Mag., 1937, 1, 286.
 42. F. Sauerwald. Z. anorg. Allg. Chem., 1933, 213, 310.
 43. P. L. Smith. J. Inst. Met., 1914, 12, 168.
 44. Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин. ДАН СССР, 1949, 64, 1, 85.
 45. Callendar. Phyl. Mag., 1899, 5, 48, 547.
 46. G. Tamman. Z. anorg. Ch., 1904, 40, 59.
 47. G. Tamman, K. Huttner. Z. anorg. Ch., 1905, 44, 131.
 48. G. Petrenko. Z. anorg. Ch., 1906, 50, 133.
 49. M. Chikashige. Z. anorg. Chem., 1907, 51, 328.
 50. M. Eggink. Z. phys. Ch., 1908, 64, 492.
 51. W. Guertler, M. Pirani. Z. Metallk., 1911, 11, 1.
 52. L. H. Adams, J. Johnston. Amer. J. Sci., 1912, 4, 33, 540.
 53. V. Klooster. Z. anorg. Ch., 1913, 80, 104.
 54. Q. Marino, A. Becarelli. Atti Lincei, 1916, 21, 1, 107.
 55. F. Mylius, E. Groschuff. Z. anorg. Ch., 1916, 96, 261.
 56. L. J. Dana, P. D. Foote. Trans. Farad. Soc., 1920, 15, 186.
 57. M. Cook. J. Inst. Met., 1922, 28, 424.
 58. I. Awwberry, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc., 1926, 38, 378.
 59. O. Kubaschewski, P. Brizgys, O. Huchler, R. Jauch, K. Reinartz. Z. Elektrochem., 1950, 54, 275.
 60. J. Johnston, L. H. Adams. Amer. J. Sci., 1911, 4, 31, 506.
 61. P. Bridgman. Phys. Rev., 1915, 2, 6, 24.
 62. J. Johnston. Ind. Eng. Ch., 1917, 9, 873.
 63. H. C. Greenwood. Proc. Roy. Soc., 1909, 82A, 396.
 64. O. Ruff, G. Betgdahl. Z. anorg. Ch., 1919, 106, 89.
 65. W. Mott. Trabs. Am. El. Soc., 1918, 34, 255.
 66. I. A. Van Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 105.
 67. Mensching, Meyer. Lieb. Ann., 1887, 240, 325.
 68. W. Kahlbaum. Verh. Ges. Naturfor., 1893, 65, II, 55.
 69. P. Krafft, G. Bergdahl. Ber., 1905, 38, 258.
 70. Muscellanu. Verdampfungswärme der Metalle, Diss. Berlin, 1912.
 71. Guldberg. Z. phys. Ch., 1887, 1, 234.
 72. J. Van Laar. Acad. Amsterdam Vergl., 1917, 25, 456.
 73. W. H. Keesom, J. H. van den Ende. Comm. phys. Lab. Leyden, 1931, 213.
 74. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1912, 89, 158.
 75. J. Anderson. J. Amer. Ch. Soc., 1930, 52, 2720.
 76. H. Schimpf. Z. phys. Ch., 1910, 71, 287.
 77. P. P. Ewald. Ann. phys., 1914, 4, 44, 1213.
 78. K. Schübel. Z. anorg. Ch., 1914, 87, 115.
 79. P. John. Verh. Nat. Ges. Zürich, 1908.
 80. R. Lorenz. Ved. Selsk. Ser. Kopenhagen, 1881, 6, 37.
 81. L. G. Carpenter, T. F. Harle. Proc. Roy. Soc., 1932, 136A, 243.
 82. S. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1926, 15, 603.
 83. I. Iitaka. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1919, 8, 99.
 84. G. N. Lewis. J. Amer. Ch. Soc., 1907, 29, 1168.
 85. A. Bürki. Z. anorg. Ch., 1919, 55, 203.
 86. T. Richards, F. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 414.
 87. Béde. Mem. Couronn. Acad., 1855, 27, 1.
 88. O. Richter. Ann. Phys., 1912, 4, 39, 1600.
 89. A. Magnus. Ann. Phys., 1910, 4, 3, 597.
 90. N. Stücker. Sitz. Ber. Adad. Wien, 1905, 114, 657.
 91. R. H. Person. Ann. Chim. Phys., 1848, 3, 24, 136.

92. D. Mazotto. Mem. Inst. Lombardo, 1891, 16, 1.
 93. R. A. Robertson. J. Ch. Soc., 1902, 81, 1233.
 94. W. Herz. Z. Elektrochem., 1919, 25, 45.
 95. E. Zalesinski, R. Zulinski. Polon. Sciences Letters, 1928, A, 479.
 96. I. H. Awberry, E. Griffiths. Proc. Phys. Soc., 1936, 38, 378.
 97. G. Traube. Ber., 1898, 31, 1562.
 98. H. C. Greenwood. Chem. News., 1912, 104, 44.
 99. E. Kordes. Z. anorg. Ch., 1927, 160, 68.
 100. B. Bruzs. J. Phys. Ch., 1927, 31, 68.
 101. H. Pelabon. Ann. Chim. Phys., 1909, 8, 17, 546.
 102. A. H. Aten. Z. anorg. Ch., 1905, 47, 386.
 103. W. Herz, A. Guttmann. Z. anorg. Ch., 1907, 53, 71.
 104. K. Börgstrom. Oversight Finska, 1915, 57, 24.
 105. N. Tomoshige. Mem. Sci. Coll. Kyoto, 1919, 55.
 106. R. Clarke. Constants of Nature, 1873.
 107. V. Regnault. Ann. Chim. Phys., 1841, 3, 1, 151.
 108. K. Jellinek, J. Zakowski. Z. anorg. Ch., 1925, 142, 43.
 109. R. Schneider. Pogg. Ann., 1854, 91, 420.
 110. P. Damm, P. Krafft. Ber., 1907, 40, 4777.
 111. E. I. Kohlmeyer. Metall. und Erz., 1932, 29, 105.
 112. H. Rose. Pogg. Ann., 1860, 110, 135.
 113. M. Mourlot. Compt. rend., 1897, 124, 769.
 114. L. Moser, E. Neusser. Chem. Ztg., 1923, 47, 542.
 115. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Z. anorg. Ch., 1930, 194, 323.
 116. S. M. Tanatar. Z. anorg. Ch., 1901, 27, 439.
 117. E. Neusser. Z. anorg. Ch., 1924, 135, 319.
 118. W. Guertler. Z. anorg. Ch., 1903, 37, 222.
 119. J. Joly. Phil. Mag., 1914, (6), 27, 10.
 120. A. Read. J. Ch. Soc., 1894, 65, 313.
 121. E. L. Nichols, D. T. Wiloer. Phys. Rev., 1921, (2), 17, 707.
 122. J. Feiser. Met. Erz., 1930, 27, 585.
 123. G. Hauser, A. Steger. Z. anorg. Ch., 1913, 80, 1.
 124. Ditte, Metzner. Compt. rend., 1892, 115, 1303.
 125. W. Mixter. Amer. J. Sci., 1908, 4, 28, 103.
 126. G. Hauser, L. Vanino. Z. anorg. Ch., 1904, 39, 383.
 127. M. M. P. Muir, A. Hoffmeister, J. Robbs. J. Ch. Soc., 1881, 39, 21.
 128. R. Worsley, P. Robertson. J. Ch. Soc., 1920, 117, 65.
 129. F. M. Jager. Z. anorg. Chem., 1917, 101, 175.
 130. O. Hönigschmidt, W. Birkenbach. Ber., 1921, 54, 1889.
 131. W. Biltz, A. Sapper. Z. anorg. Ch., 1931, 203, 277.
 132. K. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenheim. Z. anorg. Chem., 1928, 176, 1.
 133. W. Voigt, W. Biltz. Z. anorg. Ch., 1924, 133, 293.
 134. F. M. Jaeger, W. Kahn. Akad. Amsterdam Verlag, 1916, 25, 305.
 135. R. Lorenz, W. Herz. Z. anorg. Chem., 1925, 147, 35.
 136. J. Thomsen. Ber., 1883, 16, 39.
 137. L. Maier. Wash. Bur. Min. Pap., 1925, 360.
 138. В. Б. Евневич, В. А. Суходский. ЖРХО, 1923, 61, 1503.
 139. V. Meyer, W. Krause. Lieb. Ann., 1891, 264, 122.
 140. L. Rügheimer. Ber., 1903, 36, 3030.
 141. De Schulten. Bull. Soc. Chim., 1900, 3, 23, 156.
 142. W. Herz. Z. anorg. Chem., 1903, 36, 346.
 143. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical Thermochemistry, 3 ed, London, 1958.

144. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic Properties of the Elements, 1956.
 145. A. Gutbier. Z. Elch., 1905, 11, 831.
 146. Muir, Hoffmeister, Robbs. J. Ch. Soc., 1881, 39, 28.
 147. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.
 148. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1937, 406.
 149. S. M. Tanatar. Z. anorg. Chem., 1901, 27, 439.
 150. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
 151. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min., Bull., 1950, 477.
 152. L. Brewer. Heat of Sublimation of the Elements, 2 ed, 1958.
 153. M. Hansen, K. Anderko. Constitution of Binary Alloys, 1958.
 154. F. Weibke, O. Kubaschewski. Thermochemie der Legierungen, 1943.
 155. O. Glemser, M. Filcek. Z. anorg., 1952, 269, 99.
 156. A. Weber, S. C. Kirsch. Phys. Rev., 1940, 57, 1042.
 157. H. Villa. J. Soc. Ch. Ind., 1950, 59.
 158. J. R. Coughlin. U. S. Bur. Min. Bull., 1954, 542.
 159. F. D. Rossini и др. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ. 500 National Bureau of Standards U. S. Department of Commerce, 1952.
 160. M. A. Bredig. J. Phys. Ch., 1959, 63, 978.
 161. L. Brewer. Chem. Rev., 1953, 52, 1, 1—76.
 162. G. Kortüm. Einführung in die chemische Thermodynamik, 3 Aufl. Göttingen, 1960.
 163. Д. Р. Стэлл. Таблица давления паров индивидуальных веществ, Metallurgizdat, 1949.
 164. O. Kubaschewski und G. Schrag. Z. Elektrochem., 1940, 46, 675—680.
 165. В. Е. Микрюков. Теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.
 166. L. E. Tropol, S. W. Mayer, L. D. Ransom. J. Phys. Ch., 1960, 64, 7, 862.
 167. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург. ЖЭТФ, 1961, 39, № 6 (12), 1554.
 168. Г. Х. Панова, С. С. Секаян, Л. Ф. Верещагин. Физ. мет. и металловед., 1961, 11, № 2, 215.
 169. А. И. Хитаров. Геохимия, 1961, № 2, 187.
 170. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамоковский, А. Г. Ченцова, В. И. Анваер. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
 171. A. Eucken. Metallwirtsch., 1936, 15, 27—63.
 172. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metall-Oxyde, Berlin, Springer Verlag, 1949.
 173. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
 174. А. Н. Крестовников, М. С. Вендрих, Е. И. Фейгина. Металлургия цветных металлов. Сб. трудов Минцветметзолото, № 26, 1957, стр. 233.
 175. D. R. Stevenson. J. Ch. Phys., 1940, 8, 898.
 176. R. Honig. R. C. A. Rev., 1957, 28, 195.
 177. А. Н. Несмеянов, Н. Э. Хандамирова, Вестник МГУ, серия II, Химия, 1960, № 4.
 178. A. I. Darnell, S. I. Iosim. J. Phys. Ch., 1959, 63, 11, 1813.
 179. L. Brewer. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials—Thermodynamics, 1950.
 180. S. L. Vosim, A. I. Darnell, W. C. Genman and S. W. Meyer. J. Phys. Ch., 1959, 63, 2, 230.

181. I. D. Corbett. J. Amer. Ch. Soc., 1958, 80, 18, 4757.
182. D. Cubicicitti, E. Keneshea, C. Kelley. J. Phys. Ch., 1958, 62, 463.
183. Б. Ф. Юдин. Сборник работ по физической химии. Труды ГИПХ, вып. 46, 1960.
184. G. Herzberg. I. W. T. Spinks. Molecular Spectra and Molecular Structure, v. 1, 1950.
185. A. G. Gaydon. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 2 ed., 1953.
186. Rare Metals Handbook, 2 ed., 1961.
187. Г. М. Мартынович. Вестник МГУ, серия математики, механики, астрономии, физики, химии, 1958, № 2, 151; № 5, 67.
188. А. А. Грановская и А. П. Любимов. ЖФХ, 1948, 22, 103.
189. A. Weber, G. Plantenberg. Phys. Rev., 1946, 69, 649.
190. O'Donnel. Austral. J. Ch., 1955, 8, 493.
191. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, Б. В. Карасев. ДАН СССР, 1957, 112, 882.
192. Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1961.
193. M. Yosiyama. J. Ch. Soc. Japan, 1941, 62, 204.
194. М. А. Соколова. Изв. сектора физико-химического анализа ИОНХ АН СССР, 1952, № 21, 159.
195. Л. С. Палатники Ю. Ф. Комник. Физика металлов и металловедение, 1960, 9, 3, 374.
196. Л. С. Палатники Ю. Ф. Комник. ДАН СССР, 1960, 134, 2, 337.
197. А. М. Корольков, А. А. Бычкова. Труды Института им. А. Байкова, № 2. Изд-во АН СССР, 1960, 122.
198. P. S. Aggarwal, Goswami A. Z. Naturforsch., 1958, 13a, 10, 885.
199. Metals Handbook, 8th ed., A.S.M., 1961.
200. Я. И. Герасимов. ЖФХ, 1939, 13, 1356.
201. Г. Г. Уразов, К. Л. Большаков, П. И. Федоров, И. И. Василевская. ЖНХ, 1960, 5, 3, 630.
202. W. Leitgeb. Z. anorg. Ch., 1922, 202, 305.
203. Я. И. Герасимов. ЖОХ, 1937, 7, 1333.
204. R. Schenk, P. Forst. Z. anorg. Allg. Ch., 1939, 241, 148.
205. Я. И. Герасимов. ЖОХ, 1940, 10, 1069.
206. A. A. Noyes, M. Chow. J. Amer. Ch. Soc., 1918, 40, 739.
207. S. W. Strauss, L. E. Richards. J. Nucl. Mater, 1962, 5, 1, 12.
208. W. De Sorbo. J. Phys. Ch., 1958, 62, 965.
209. В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
210. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ, 20, 10, 1955.
211. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды МХТИ, 34, 1961.
212. G. Gattow, A. Schneider. Angew. Ch., 1955, 67, 306.
213. D. Hart. J. Phys. Ch., 1952, 56, 202.
214. В. А. Романовский, В. В. Тарасов. Физика твердого тела, 1960, 2, 1294.
215. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1960, 584.
216. K. K. Kelley and E. G. King. U. S. Bur. Min. Bull., 1961, 592.
217. L. D. Armstrong, H. Grayson-Smith. Can. J. Research., 1949, A27, 9.
218. И. Н. Калинкина, П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1958, 34, № 3, 616.
219. P. H. Keesom, N. Pearlman. Phys. Rev., 1954, 96, 897.
220. K. G. Ramanathan, T. M. Srinivasan. Phil. Mag., 1955, 46, 338.

221. Properties of Materials at low Temperature (Phase I). Gen. ed. V. I. Johnson, Pergamon Press, 1961.
222. В. С. Чиркин. Теплофизические свойства материалов. Физматгиз, 1959.
223. Physicochemical Measurements at High Temperature, edited by J. O. M. Bockris, J. L. White, and J. D. Mackenzie, London, 1959.
224. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 2. Физматгиз, 1962.
225. R. Vogel, W. Mässenhausen. Z. f. Metallkunde, 1950, 41, 3, 75.
226. Р. А. Исакова. Давление пара сульфидов цветных металлов. Изд-во АН КазССР, 1963.
227. T. Purcell. J. Ch. Soc., 1928, 122, 1207.
228. F. G. Brislie. J. Ch. Soc., 1908, 93, 154.
229. E. Neusser. Z. anorg. Ch., 1924, 135, 319.
230. D. L. Hammick. J. Ch. Soc., 1917, 111, 387.
231. J. North, O. C. Hagemann. J. Amer. Ch. Soc., 1913, 35, 355.
232. L. Moser, E. Neusser. Ch. Ztg., 1923, 47, 543.
233. K. Schuhmann. Lieb. Ann., 1877, 187, 313.
234. R. Schneider. J. Prakt. Ch., 1899, 2, 60, 541.
235. H. Rose. Pogg. Ann., 1860, 110, 136.
236. H. Pelabon. Ann. Ch. Phys., 1902, 7, 25.
237. K. Jellinek, J. Zakowski. Z. anorg. Chem., 1925, 142, 1.
238. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. ЖРФХО, 1931, 62, 2289.
239. V. Regnault. Ann. Chim. Phys., 1836 (2), 62.
240. M. Chauvenet. Compt. rend., 1911, 152, 1251.
241. J. Milbauer, J. Tucek. Ch. Ztg., 1926, 50, 324.
242. R. Braddock-Rogers. Ch. News, 1929, 138, 147.
243. M. M. P. Muir, R. Eagles. J. Ch. Soc., 1895, 67, 91.
244. E. Friedrich. Met., 1909, 6, 174.
245. W. R. Schoeller, J. Soc. Ch. Ind., 1915, 34, 6.
246. R. Schenck, F. Speckman. Z. anorg. Ch., 1932, 206, 378.
247. J. Thomas. Compt. rend., 1896, 122, 612.
248. Arfverdson. Pogg. Ann., 1824, 1, 74.
249. K. C. Bailey. J. Ch. Soc., 1887, 51, 679.
250. Heintz. Pogg. Ann., 1844, 63, 77.
251. G. O. Hoffman, W. A. Wanjkov. Z. Krist., 1915, 55, 111.
252. R. Schenk, P. Forst. Z. anorg. Allg. Ch., 1939, 241, 148.
253. R. Schenk, K. Pardun. Z. anorg. Ch., 1933, 211, 209.
254. H. Pardun. Diss. Münster, 1933.

К ГЛАВЕ VI

1. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Металлургия, 1950.
2. E. A. Owen, E. W. Roberts. Phil. Mag. J. Sci., 1936, 22, 7-th series, 146, 291.
3. D. A. Edwards, W. E. Wallace, R. S. Craig. J. Amer. Ch. Soc., 1952, 74, 5256—5261.
4. H. Diesselhorst. Abh. phys. techn. Reichsanst., 1900, 3, 209.
5. J. Johnston, L. H. Adams. J. Amer. Ch. Soc., 1912, 34, 563.
6. G. W. A. Kahlbaum, E. Sturm. Z. anorg. Ch., 1905, 46, 217.
7. G. W. A. Kahlbaum, K. Roth, P. Sidler. Z. anorg. Ch., 1902, 29, 177.
8. A. C. Egerton. Lee. Proc. Roy. Soc., 1923, A, 103, 487.
9. W. Herz. Z. anorg. Ch., 1919, 105, 171.
10. G. Vicentini, O. Omodei. Atti Accad. Torino, 1887, 23, 8.

11. Y. Matsuyama. Sci. Rep. Tohoku, 1929, 18, 20.
12. T. R. Hogness. J. Amer. Ch. Soc., 1924, 43, 1624.
13. M. Arpin. Int. Z. Metallogr., 1914, 5, 142.
14. F. Sauerwald. Z. anorg. Chem., 1926, 153, 321.
15. E. H. McLaren. Canad. J. Phys., 1957, 35, 9, 1086—1106.
16. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский и Г. П. Шаховской. ДАН СССР, 1956, 109, 3, 519—520.
17. J. Johnston, L. H. Adams. Z. anorg. Ch., 1911, 72, 11.
18. Ю. А. Клячко. Заводская лаборатория, 1937, т. 6, 1376.
19. R. W. Millar. Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 34.
20. O. Ruff, B. Bergdahl. Z. anorg. Ch., 1919, 106, 76.
21. C. Barus. Phil. Mag., 1890, 5, 29, 150.
22. H. Braune. Z. anorg. Ch., 1920, 111, 109.
23. A. C. Egerton. Phil. Mag., 1915, 6, 33, 33.
24. M. F. Fogler, W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 2087.
25. K. Bennewitz. Ann. Phys., 1919, 59, 193.
26. T. Richards. Met. calcul, 1906, 1, 71.
27. T. Richards. Electroch. Met. Ind., 1908, 6, 250—252.
28. H. L. Johnston. Ind. Eng. Chem., 1917, 9, 876.
29. A. C. Egerton, F. V. Raleigh. J. Ch. Soc., 1923, 123, 3024.
30. E. Korde, F. Roaz. Z. anorg. Ch., 1929, 181, 229.
31. C. T. Heycock, F. Lamplough. Proc. Ch. Soc., 1912, 28, 3—4.
32. Le Chatelier. Compt. rend., 1895, 121, 325.
33. M. Berthelot. Compt. rend., 1900, 131, 380.
34. F. Weber. Z. anorg. Ch., 1899, 21, 305.
35. T. Carnelly, W. C. Williams. J. Ch. Soc., 1878, 33, 287.
36. Bequerel. Ann. chim. phys., 1863, 3, 68, 49.
37. W. Mott. Trans. Amer. El. Soc., 1918, 74, 255.
38. J. A. van Liempt. Z. anorg. Ch., 1899, 21, 305.
39. Ан. Н. Несмеянов, И. А. Ильичева. ЖФХ, 1958, 2, 422.
40. R. W. Ditchburn, J. C. Gilmour. Rev. Mod. Phys., 1941, 13, 4, 310.
41. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1935, 383.
42. L. L. Quill. Chem. Met. Mis. Mat. 1950, IV, 19B.
43. Д. Р. Стэлл. Таблицы давлений паров индивидуальных веществ. ИЛ, 1949.
44. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe. Selected Values of Chem. Thermodyn. Properties. Circ. Nat. Bur. St., 1952, 500.
45. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
46. C. Barus. Phil. Mag., 1890, (5), 29, 154.
47. A. Egerton. Phil. Mag., 1917, 6, 33, 43.
48. J. Hildebrand. J. Amer. Ch. Soc., 1918, 40, 45.
49. T. Richards. J. Frankl. Inst., 1919, 187, 592.
50. I. A. Van Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 114.
51. R. Berthelot. Compt. rend., 1902, 134, 708.
52. C. G. Maier. J. Amer. Ch. Soc., 1926, 48, 356—364.
53. C. T. Heycock, L. F. Lamplough. Chem. News., 1912, 105, 66.
54. P. L. Smith, N. M. Wolcott. Phil. Mag., 1956, 1, 9, 854.
55. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, А. Г. Сенцова, В. И. Анваер. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
56. R. S. Craig, C. A. Krier, L. W. Coffer, E. A. Bates, W. E. Wallace. J. Am. Ch. Soc., 1954, 76, I, 238.
57. E. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 1914, A, 90, 557.
58. W. H. Rodebush. J. Amer. Ch. Soc., 1923, 45, 1413.

59. U. Behn. Ann. Phys., 1900, (4), 1, 257.
60. E. Griffiths. Phil. Trans., 1914, A, 214, 335.
61. J. Deuss. Vierteljahr naturw. Ges. Zurich, 1911, 56, 15.
62. A. Naccari. Atti Accad. Torino, 1888, 23, 107.
63. F. Wüst, A. Meuthen, R. Durrer. Forschungsarb. Ingenieurwesen, 1918, 204.
64. Lorenz. Wied. Ann., 1881, 13, 445.
65. C. J. Burton, W. Marshall. Proc. Roy. Soc., 1891, 50, 130.
66. Weber. Vierteljahr naturw. Ges. Zurich, 1880, 25, 184.
67. W. Gaede. Phys. Z., 1902, 4, 105.
68. W. Jaeger, H. Diesselhorst. Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichs., 1900.
69. A. Magnus. Habilitätsch. Tübingen, 1910.
70. G. W. Kahlbaum. Z. anorg. Ch., 1902, 29, 288.
71. W. G. Saba, K. F. Sterrett, R. S. Craig, W. E. Wallace. J. Amer. Ch. Soc., 1957, 79, 14, 3637.
72. Voigt. Wied. Ann., 1893, 49, 709.
73. S. Umino. Sci. Rep. Tohoku, 1926, 15, 603.
74. Lange, F. Simon. Z. Phys. Ch., 1928, 134, 374.
75. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 1913, A, 89, 1681.
76. R. Ewald. Ann. Phys., 1914, 4, 44, 1213.
77. F. Streintz. Ann. Phys., 1902, 4, 8, 847.
78. G. Marshall. Z. Elch., 1911, 17, 341.
79. T. Richards. Jackson. Z. phys. Ch., 1910, 70, 414.
80. Regnault. Pogg. Ann., 1841, 53, 88.
81. Kopp. Lieb. Ann., 1855, 76, 291.
82. Bunsen. Pogg. Ann., 1870, 141, 25.
83. J. V. Braune. Z. anorg. Ch., 1920, 111, 130.
84. F. Wüst, A. Meuthen, R. Durrer. Forschungsarb. Ingenieurw. Ver., H. 204, 1918.
85. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1934, 371; 1935, 383.
86. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1949, 476.
87. C. C. Maier. J. Amer. Ch. Soc., 1926, 48, 356—364.
88. A. Naccari. Gazz. chim. ital., 1888, 18, 13.
89. E. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 1913, A88, 556.
90. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. 3. ОНТИ, 1934, стр. 293.
91. В. Н. Самойлов. ДАН СССР, 1953, 86, 2, 281.
92. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 394.
93. T. M. Srinivasan. Proc. Indian Acad. Sci., 1959, 49, 61—65.
94. Pearson. Ann. chim. phys., 1949, 3, 27, 252.
95. Richards. Chem. News., 1897, 75, 278.
96. J. Johnston, L. H. Adams. Z. anorg. Ch., 1911, 72, 111.
97. I. D. Roos. Z. anorg. Ch., 1916, 94, 329.
98. W. F. Roeser. J. Res. natl. Bur. Stand., 1929, 3, 343.
99. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull., 1936, 393.
100. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York, 1936.
101. L. Quill. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Division IV—Plutonium Project Record, 19 B, 1950.
102. O. Kubaschewski. Z. Elektr. ang. Phys. Ch., 1950, 54, 1, 278—288.
103. W. Oelsen, K. H. Rieskamp, O. Oelsen. Archiv für Eisenhüttenwesen, 1955, 26, 253—266.
104. J. Tate. Dissertation Berlin, 1914.
105. I. P. V. Liempt. Z. anorg. Ch., 1920, 114, 114.
106. A. Egerton. Phil. Mag., 1920, 39, 17.

107. Sutherland. *Phil. Mag.*, 1898, 46, 345.
 108. I. Traube. *Ber.*, 1908, 31, 1562.
 109. R. Forcrand. *Compt. rend.*, 1913, 156, 1648.
 110. J. Johnson. *Ind. Eng. Ch.*, 1917, 9, 876.
 111. J. Hildebrand. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1918, 40, 17.
 112. F. S. Mortimer. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1922, 44, 1429.
 113. M. F. Fogler, W. H. Rodebush. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1923, 45, 2088.
 114. A. Eucken. *Metallwirtsch.*, 1936, 15, 27—63.
 115. A. T. Aldred, J. D. Filby, J. N. Pratt. *Trans. Far. Soc.*, 1959, 55, 12, 2030.
 116. W. H. Rodebush. *J. Amer. Ch. Soc.*, 35, 1913, 473.
 117. R. C. Tolman. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1920, 42, 1185.
 118. C. N. Lewis. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1922, 44, 1008.
 119. A. Ditte. *Compt. rend.*, 1871, 72, 858.
 120. W. Mixter. *Z. anorg. Ch.*, 1913, 83, 112.
 121. P. Damm, P. Krafft. *Ber.*, 1907, 40, 4775.
 122. F. O. Doeltz, C. A. Graumann. *Met.*, 1906, 3, 216—406.
 123. E. I. Kohlmeier. *Met. Erz.*, 1929, 26, 62.
 124. J. Feiser. *Met. Erz.*, 1929, 26, 269.
 125. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Металлургиядат, 1952.
 126. Л. Ф. Береславцева. Труды Северо-Кавказского горно-металлургического института, вып. II, Ordжоникидзе, 1954, 181—193.
 127. Millar. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1928, 50, 2653.
 128. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1941, 434.
 129. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 477, 1950.
 130. Müller, Erzbach. *Lieb. Ann.*, 1880, 210, 196.
 131. *Verhandl. deut. physik. Ges.*, 1912, 14, 1032—1034.
 132. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements, *Advances in Chemistry Series*, 18, N. W., Washington, 1956.
 133. W. Mixter. *Sill. J.*, 1913, 4, 36, 5.
 134. J. E. Moose, S. W. Parr. *J. Amer. Ch. Soc.* 1924, 46.
 135. L. Brewer. *Chem. Rev.*, 1953, 52, 1—76.
 136. И. А. Маколкин. *ЖФХ*, 1942, 16, вып. 1—2, 14—16.
 137. A. Mah. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1954, 76, 13, 3363—3365.
 138. E. Tiede, A. Schleede. *Ber.*, 1920, 53, 1717.
 139. W. Biltz. *Z. anorg. Ch.*, 1908; 59, 278.
 140. P. Damm, P. Krafft. *Ber.*, 1907; 40, 4777.
 141. Б. К. Веселовский. *ЖПХ*, 1942, 15, № 6, 422.
 142. А. Д. Погорелый. *ЖФХ*, 1948, 22, № 6, 740.
 143. A. S. Russel. *Phys. Z.*, 1912, 13, 59.
 144. K. K. Kelley. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1937, 406.
 145. И. А. Маколкин. *ЖФХ*, 1940, 14, вып. 3, 429.
 146. А. Ф. Капустинский, И. А. Коршунов. *ЖФХ*, 1938, 11, вып. 2, 213.
 147. А. Ф. Капустинский, И. А. Коршунов. *Acta physicochimica, URSS*, 1939, 10, № 2, 259.
 148. И. А. Коршунов. Уч. зап. Горьк. гос. университета, 1939, 7, 48.
 149. J. Thomsen. *Therm. Unters.*, 1906, 252.
 150. W. Mixter. *Sill. J.*, 1913, 4, 36, 55.
 151. Landolt-Börnstein Tabellen, Sechste Auflage, Band I, Teil 1, Springer—Verlag, Berlin, 1950.
 152. B. ödecker. Die Bezieh. Zwischen Dichte u. Zusammensetz fest u. liquid Stoffen, 1860.
 153. Clarke. *Amer. J. Sci.*, 1878, 3, 16, 202.
 154. Clarke. *Chem. News.*, 1884, 48, 3.

155. G. P. Baxter. *Hires. J. Amer. Ch. Soc.*, 1904, 31, 22.
 156. A. H. Aten. *Z. phys. Ch.*, 1910, 73, 590.
 157. R. Lorenz, H. Frei, A. Jabs. *Z. phys. Ch.*, 1908, 61, 468.
 158. Weber. *Z. anorg. Ch.*, 1899, 21, 344.
 159. E. Hochmeister. *Z. anorg. Ch.*, 1920, 109, 153.
 160. C. G. Maier. *U. S. Bur. Min. Techn. Pap.*, 1925, 360.
 161. Д. Н. Тарасенков, Г. В. Скулкова. *ЖОХ*, 1937, 7, 12, 1721—1728.
 162. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Д. Н. Тарасенков. Термодинамические исследования в области цветной металлургии. Основные труды Гинцветмета за 1930—1934 гг., 1937, стр. 90.
 163. J. Z. Barton, H. Bloom. *J. Phys. Ch.*, 1956, 60, 10, 1413—1416.
 164. H. Bloom, B. J. Welch. *J. Phys. Ch.*, 1958, 62, 12, 1594—1595.
 165. Helmreich. *Dissertation. Erlangen*, 1903.
 166. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников. Редкие металлы, 1935, № 4, стр. 35—38.
 167. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloriden. Verlag Technik, Berlin, 1953.
 168. Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков. *ЖФХ*, 1959, 33, вып. 7, 1575.
 169. J. Thomsen. *Therm., Unters.*, 1906, 247.
 170. R. Perrot. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1921, 43, 484.
 171. R. Lorenz, M. Fox. *Z. phys. ch.*, 1908; 63, 121.
 172. T. W. Richards, A. W. Rowe. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1910, 32, 1176.
 173. G. N. Lewis, M. Randall. Thermodynamics and the free energy of chemical substances, 1923.
 174. G. Hevesy, E. Löwenstein. *Z. anorg. Ch.*, 1930, 187, 266—72.
 175. H. Eitel, N. A. Lange. *Z. anorg. ch.*, 1928, 171, 168.
 176. Г. Г. Уразов, А. Е. Карнаухов. ДАН СССР, Новая серия, 1954, 96, № 3, 535—538.
 177. Е. А. Укше, Н. Г. Букун. Успехи химии, 1961, 30, № 2, 243—273.
 178. Schröder. *J. prakt. ch.*, 1879, 2, 19, 290.
 179. De Schulten. *Compt. rend.*, 1888, 107, 405.
 180. H. C. Perdul, G. A. Hullet. *J. phys. Chem.*, 1911, 15, 160.
 181. O. Ruff, W. Plate. *Ber.*, 1903, 36, 2363.
 182. Г. В. Максимова. *ЖНХ*, 1959, 4, № 3, 506. С. Д. Шаргородский. *Укр. хим. журн.*, 1949, 15, 3, 332.
 183. M. N. Papadopoulos, W. F. Giaugue. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1955, 77, 10, 2740—2744.
 184. J. Thomsen. *Therm. Unters.*, 1883, 1, 135.
 185. Berthelot. *Thermochimie*, 1897, 2, 309.
 186. H. O. Hofman, W. Wanjukow. *Eng. Min. J.*, 1912, 77, 889.
 187. А. Л. Цефт. Труды Иркутского горно-металлургического института, серия металлургическая, 1955, вып. 7, стр. 3—25.
 188. Schreder. *Dichtigkeitsmessen*, 1879.
 189. De Schulten. *Bull. Chim.*, 1897, 20, 195.
 190. K. K. Kelley, C. T. Anderson. *U. S. Bur. Min. Bull.*, 1935, 384.
 191. F. Saegusa. *Ch. Abstr.*, 10478d, 1950.
 192. J. Thomsen. *Therm. Nuters.*, 1906, 256.
 193. M. Tzentnershver, L. Andrussow. *Z. phys. Ch.*, 1924, 111, 79—97.
 194. L. Andrussow. *Z. phys. Ch.*, 1925, 115, 273.
 195. A. Lehrmann, N. Spear. *J. Phys. Ch.*, 1932, 36, 2664.
 196. С. Д. Шаргородский, О. И. Шор. *Укр. хим. журн.*, 1950, 16, 4, 426—433.
 197. Müller. *Lieb. Ann.*, 1881, 210, 196.
 198. F. Glaser. *Z. anorg. Ch.*, 1903, 36.
 199. St. John. *J. phys. Ch.*, 1929, 33, 1438—40.

200. K. Fischbeck, R. Schnaidt. Z. Elch., 1932, 38, 8B, 649.
 201. F. J. Brislee. J. Amer. Ch. Soc., 1908, 93, 164.
 202. Doeltz, Grauman. Met., 1902, 4, 409.
 203. Mc. Johnson. Trans. Min. Eng., 1913, 1139.
 204. G. Tamann, A. Ya. Sworykin. Z. anorg. Ch., 1928, 170, 62.
 205. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Минеральное сырье, 1930, 6; ЖРФХО, 1931, часть химическая, т. 62, вып. 10, стр. 2283—2317.
 206. H. Vanbigny. Compt. rend., 1906, 142, 577.
 207. Richardson. Chem. News, 1886, 54, 297.
 208. А. И. Окунев, А. К. Кирьянов, Б. И. Сергин. ДАН СССР, 1959, 125, № 1, 147—148.
 209. J. Beketow, Ribalkin. Z. anorg. Ch., 1900, 13, 470.
 210. R. Berthelot. Compt. rend., 1880, 91, 1029.
 211. K. Jellinek, R. Uloth. Z. phys. Ch., 1926, 119, 161—201.
 212. K. Jellinek, G. V. Podjaski. Z. anorg. Ch., 1928, 171, 263.
 213. Е. И. Елагина, А. П. Палкин, ЖНХ, 1956, 1, вып. 5, 1042—1046.
 214. Schüller. Lieb. Ann., 1853, 87, 42.
 215. F. Ishikawa, T. Murooka. Bull. Inst. Phus. chem. res., Tokyo, 1930, 14, 271.

Избранная литература по металлургии алюминия, сурьмы, магния, никеля, висмута и кадмия

- Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Н. Н. Мурача, т. I, изд. 2, Металлургиздат, 1956.
 Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Н. Н. Мурача, т. II. Металлургиздат, 1947.
 Г. Г. Уразов, Л. Р. Эдельсон. Материалы по металлургии цветных металлов. КУБУ, 4, 1932.
 Х. К. Аветисян. Основы металлургии. Металлургиздат, 1947.
 Ф. Т. Сиско. Современная металлургия. Металлургиздат, 1946.
 Н. Н. Севрюков, Б. А. Кузьмин, Е. В. Челищев. Общая металлургия. Металлургиздат, 1954.
 Г. А. Шахов. Металлургия. Общий курс. Металлургиздат, 1948.
 Металлургия СССР (1917—1956). Под ред. И. П. Бардина, т. I. Металлургиздат, 1958.
 Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
 И. П. Кисляков. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1957.
 М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких металлов (справочник). Металлургиздат, 1964.
 И. В. Башилов. Введение в технологию редких элементов. Госхимиздат, 1932.
 А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. Металлургиздат, 1940.
 Г. А. Шахов. Металлургия тяжелых цветных металлов (медь, никель, свинец и цинк). Металлургиздат, 1945.
 Д. М. Чижилов. Металлургия тяжелых цветных металлов. Изд-во АН СССР, 1948.
 Ф. М. Лоскутов, А. А. Цейдлер. Расчеты по металлургии тяжелых металлов, изд. 2. Металлургиздат, 1963.
 А. И. Беляев. Металлургия легких металлов. Металлургиздат, 1954.
 А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. Металлургиздат, 1959.
 А. И. Беляев, М. Б. Рапопорт, Л. А. Фирсанова. Электрометаллургия алюминия. Металлургиздат, 1953.

- Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. И. Гупало, Н. А. Костюков, Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат, 1953.
 Сурьма. Сб. переводов под ред. С. М. Ельникова. ИЛ, 1954.
 Н. Сажин. Сурьма. Металлургиздат, 1941.
 Г. А. Шахов. Металлургия сурьмы. Цветметиздат, 1932.
 Х. С. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. Металлургия магния. Металлургиздат, 1960.
 Г. Г. Уразов. Металлургия никеля. изд. 2. Металлургиздат, 1953.
 А. А. Цейдлер. Металлургия никеля, изд. 2. Металлургиздат, 1947.
 В. И. Смирнов. Металлургия меди и никеля. Металлургиздат, 1950.
 А. А. Цейдлер. Металлургия меди и никеля. Металлургиздат, 1958.
 Д. М. Чижилов. Кадмий. Изд-во АН СССР, 1962.
 Е. Про. Цинк и кадмий. Гостехиздат, 1931.
 А. Н. Крестовников. Кадмий, ОНТИ, 1932.
 М. Н. Соболев. Кадмий и возможности его производства в СССР. ОНТИ, 1933.
 И. И. Дзлиев. Металлургия кадмия. Металлургиздат, 1962.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.
3

От авторов

Глава I

Термодинамические свойства алюминия
и его важнейших соединений

§ 1. Алюминий металлический ($M = 26,9815$)	5
§ 2. Окислы алюминия	17
§ 3. Сернистый алюминий Al_2S_3 ($M = 150,155$)	37
§ 4. Галогениды алюминия	38
§ 5. Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3$ ($M = 342,1478$)	65
§ 6. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования	67

Глава II

Термодинамические свойства сурьмы и ее важнейших соединений

§ 7. Сурьма металлическая ($M = 121,75$)	73
§ 8. Окислы сурьмы	89
§ 9. Сульфиды сурьмы	104
§ 10. Галогениды сурьмы	112
§ 11. Сернокислая сурьма $Sb_2(SO_4)_3$ ($M = 531,68$)	122
§ 12. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования	123

Глава III

Термодинамические свойства магния
и его важнейших соединений

§ 13. Магний металлический ($M = 24,312$)	127
§ 14. Окись магния MgO ($M = 40,311$)	158
§ 15. Сернистый магний MgS ($M = 56,376$)	172
§ 16. Сернокислый магний $MgSO_4$ ($M = 120,374$)	175
§ 17. Галогениды магния	182
§ 18. Углекислый магний $MgCO_3$ ($M = 85,310$)	200
§ 19. Нитриды магния Mg_3N_2 ($M = 100,9949$)	206
§ 20. Азотнокислый магний $Mg(NO_3)_2$ ($M = 148,322$)	210
§ 21. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования	211

Глава IV

Термодинамические свойства никеля и его важнейших соединений

§ 22. Никель металлический ($M = 58,71$)	222
§ 23. Закись никеля NiO ($M = 74,71$)	243
§ 24. Сульфиды никеля	249
§ 25. Хлористый никель $NiCl_2$ ($M = 129,62$)	252
§ 26. Сернокислый никель $NiSO_4$ ($M = 154,771$)	258
§ 27. Карбонил никеля $Ni(CO)_4$ ($M = 170,75$)	259
§ 28. Реакции прямого восстановления и окисления	264

Глава V

Термодинамические свойства висмута
и его важнейших соединений

§ 29. Висмут металлический ($M = 208,980$)	281
§ 30. Окислы висмута	307
§ 31. Сульфиды висмута	317
§ 32. Хлориды висмута	322
§ 33. Реакции прямого восстановления и окисления	331

Глава VI

Термодинамические свойства кадмия
и его важнейших соединений

§ 34. Кадмий металлический ($M = 112,40$)	337
§ 35. Окись кадмия CdO ($M = 128,40$)	360
§ 36. Сернистый кадмий CdS ($M = 144,46$)	364
§ 37. Хлориды кадмия	368
§ 38. Сернокислый кадмий $CdSO_4$ ($M = 208,46$)	376
§ 39. Карбонат кадмия $CdCO_3$ ($M = 173,31$)	381
§ 40. Реакции прямого восстановления и окисления	385
Литература	391

Авторы

ГЕРАСИМОВ Яков Иванович
КРЕСТОВНИКОВ Александр Николаевич
ШАХОВ Алексей Сергеевич

Редактор издательства О. М. Камаева
Технический редактор Л. В. Добужинская

Сдано в производство 8/V 1965 г.
Подписано в печать 23/X 1965 г.
Бумага 60 × 90^{1/16} — 13,38 бум. л. 26,75 печ. л.
Уч.-изд. л. 26,74
Заказ 1285 Изд. № 2110
Т-11686 Тираж 3760 Цена 1 р. 54 к.
Сводный темплан химической литературы 1965 г. п. 4

Издательство «Металлургия»
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Экспериментальная типография ВНИИПП
Государственного комитета Совета Министров СССР
по печати
Москва И-51, Цветной бульвар, 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
19	Табл. 21, графа 4, 4 и 5 сн.	37000 36500	36500 37000
21	Табл. 26, графа 2, 14 сн.	68,944	58,944
22	Табл. 27, графа 2, 10 сн.	45,866	55,866
104	5 сн.	Sb ₂ S ₂	Sb ₂ S ₃
268	Табл. 303, графа 5	$K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO}}$	$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$
331	8 сн.	Bi ₂ P ₃	Bi ₂ O ₃

Заказ 1285